



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM ELEVADO TEOR DE CINZAS
PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Cd, Hg, Pb E S POR
ICP-OES**

Gabriela Corazza

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM ELEVADO TEOR DE CINZAS
PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Cd, Hg, Pb E S POR
ICP-OES**

por

Gabriela Corazza

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria
(RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em
Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Corazza, Gabriela

Decomposição de carvão com elevado teor de cinzas para determinação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES / Gabriela Corazza.-2015.

115 p. ; 30cm

Orientadora: Paola de Azevedo Mello

Coorientador: Valderi Luiz Dressler

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2015

1. Química analítica 2. Carvão 3. Preparo de amostras
4. Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC) 5. ICP-OES
I. Mello, Paola de Azevedo II. Dressler, Valderi Luiz
III. Título.

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM ELEVADO TEOR DE CINZAS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Cd, Hg, Pb E S POR ICP-OES**

Elaborada por

Gabriela Corazza

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paola de Azevedo Mello – Orientador (UFSM-RS)

Prof. Dr. Márcia Foster Mesko (UFPeI-RS)

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Declaração

A pesquisa descrita nesta Dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Gabriela Corazza

AGRADECIMENTOS

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** pela possibilidade de execução desse trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo incentivo a pesquisa.

À Prof.^a Dr.^a **Paola A. Mello** pela orientação neste trabalho, pelo exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Aos membros do exame de qualificação Profs. Drs. **Édson I. Müller** e **Rodrigo C. Bolzan** pelas valiosas contribuições nesse trabalho. Aos Profs. Drs. **Márcia F. Mesko** e **Juliano S. Barin** pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. **Érico M. M. Flores**, **Valderi L. Dressler**, **Fábio A. Duarte**, **Cezar A. Bizzi**, **José N. G. Paniz** pelas contribuições durante o desenvolvimento das atividades do mestrado, pelo exemplo profissional e pela amizade.

Aos colegas do LAQIA pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial a **Mônica Voss**, **Matheus A. G. Nunes** e **Graciela Heidrich** pela amizade, colaboração nas atividades do mestrado e conhecimento transmitido ao longo desses dois anos. A **Alessandra S. Henn** pela colaboração direta no desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Ademir** e a **Valéria** da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química pela disponibilidade e atenção.

Em especial, agradeço a minha família que sempre me incentivou a estudar e deu suporte para que isso fosse possível, além da compreensão e palavras de conforto em momentos difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVI
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. O carvão	5
2.1.1. Origem, classificação e utilização	5
2.1.2. Composição química e problemas relacionados com a queima do carvão	6
2.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO	8
2.2.1. Decomposição por via úmida	9
2.2.1.1. Decomposição por via úmida em sistema aberto.....	10
2.2.1.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado.....	11
2.2.1.3. Decomposição assistida por radiação micro-ondas.....	12
2.2.2. Combustão	13
2.2.2.1. Combustão em sistema aberto com forno tipo mufla.....	14
2.2.2.2. Combustão iniciada por micro-ondas.....	15
2.3. TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA QUE UTILIZAM PLASMA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CARVÃO	17
2.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	18

2.4. TRABALHOS RELACIONADOS COM A DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Hg, Pb E S.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. INSTRUMENTAÇÃO	33
3.2. REAGENTES.....	37
3.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS.....	39
3.3.1. Caracterização das amostras	40
3.3.1.1. Teor de elementos majoritários segundo a norma ASTM D 6349-09.....	40
3.3.1.2. Teor de cinzas.....	41
3.3.1.3. Teor de umidade.....	42
3.3.1.4. Determinação de C e N – análise elementar.....	42
3.4. PROCEDIMENTO DE DESCONTAMINAÇÃO	43
3.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO.....	43
3.5.1. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo a norma ASTM D 6357-11	43
3.5.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD).....	44
3.5.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	45
3.6. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS.....	47
3.6.1. Determinação da massa máxima de amostra	47
3.6.2. Avaliação da pressão aplicada para confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S.....	47
3.6.3. Avaliação do tempo de ignição e combustão	47
3.6.4. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S no procedimento de MIC	48

3.6.5. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de celulose ao carvão	49
3.6.6. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de NH ₄ Cl ao carvão	49
3.6.7. Avaliação da solução absorvedora na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão.....	49
3.6.8. Avaliação da etapa de refluxo na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão	50
3.6.9. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com a adição de NH ₄ Cl ao carvão e utilização de solução absorvedora composta por HNO ₃ e HCl.....	50
3.6.10. Otimizações da MIC para o preparo de amostras de carvão para determinação de S	51
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	53
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO	54
4.1.1. Teor de elementos majoritários segundo a norma ASTM D 6349-09.....	54
4.1.2. Teor de cinzas	56
4.1.3. Teor de umidade.....	57
4.1.4. Determinação de C e N - análise elementar	58
4.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO	59
4.2.1. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo a norma ASTM D 6357-11	59
4.2.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD).....	60
4.2.3. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla em comparação com MAWD	63
4.2.4. Determinação de S por fluorescência no UV empregando analisador elementar	69
4.2.5. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	70

4.3. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS	75
4.3.1. Determinação da massa máxima de amostra	75
4.3.2. Influência da massa de amostra na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S empregando MIC	80
4.3.3. Avaliação da pressão aplicada para confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S	82
4.3.4. Avaliação do tempo de ignição e combustão	83
4.3.5. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de celulose ao carvão	84
4.3.6. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de NH ₄ Cl ao carvão	86
4.3.7. Avaliação da solução absorvedora na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão	87
4.3.8. Avaliação da etapa de refluxo na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão	90
4.3.9. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com a adição de NH ₄ Cl ao carvão e utilização de solução absorvedora composta por HNO ₃ e HCl	93
4.3.10. Avaliação da exatidão da MIC empregando condições otimizadas para decomposição de carvão com elevado teor de cinzas e posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES	95
4.4. OTIMIZAÇÕES DA MIC PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE CARVÃO PARA DETERMINAÇÃO DE S	97
4.4.1. Avaliação da solução absorvedora	98
4.4.2. Avaliação do programa de aquecimento	99
4.4.3. Avaliação da exatidão	101
4.5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO AVALIADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE CARVÃO	103

5	CONCLUSÕES.....	108
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação dos carvões em função dos teores de carbono.....	5
Figura 2.	Imagem do (a) frasco de quartzo utilizado para MIC para decomposição por via úmida, contendo o suporte de quartzo utilizado para MIC, (b) suporte comercial para MIC e (c) suporte para MIC desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da UFSM.....	16
Figura 3.	Fluxograma resumo das condições avaliadas.....	52
Figura 4.	Resultados obtidos empregando a ASTM D 6357-11 (■) e MAWD-2 (■) para As, Cd e Pb nos carvões A2, B2 e C2. Determinações por ICP-OES, n=3.....	64
Figura 5.	Aspectos das soluções obtidas após decomposição de 250 mg do carvão B1 utilizando os métodos MAWD-1 (8 mL HNO ₃), MAWD-2 (7 mL HNO ₃ + 1 mL HF) e MAWD-3 (6 mL HNO ₃ + 2 mL HF).....	67
Figura 6.	Imagem do frasco de quartzo com a fração remanescente na base do suporte, após a combustão de 250 mg do carvão C1.....	70
Figura 7.	Recuperações para As, Cd, Pb e S nos CRMs NIST 1632c e SARM 19 obtidas empregando MIC (■), MIC com 100 mg de sílica (■) e MIC com 200 mg de sílica (■) misturados aos CRMs. Determinações de As, Cd e Pb por ICP-MS e de S por ICP-OES, n=3.....	74
Figura 8.	Pressões máximas atingidas durante a combustão em função da massa de amostra para os carvões A2 (■), B2 (■) e C2 (■), n=2.....	76
Figura 9.	Aspecto do frasco e da tampa para combustão de 400 mg do carvão A2.....	77
Figura 10.	Perfil da variação de massa em função da temperatura para os carvões A2 (■), B2 (■) e C2 (■).....	78
Figura 11.	Imagem do resíduo remanescente após a combustão de 100, 500 e 600 mg do carvão B2.....	79
Figura 12.	Imagem para (a) comprimido de 1000 mg do carvão C2 antes da combustão e (b) comprimidos de 100 a 1100 mg do carvão C2 após a combustão.....	79
Figura 13.	Recuperação para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 usando: 250 mg (■) e a massa máxima possível para carvões (□) (300 mg para o carvão A2, 500 mg para o carvão B2 e 1000 mg para o carvão C2). Determinações por ICP-OES, n=3.....	81

- Figura 14.** Influência da pressão aplicada na confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S para o carvão C2, utilizando: 2 ton (□), 5 ton (■) e 8 ton (▒) no procedimento de MIC. Determinações por ICP-OES, n=2..... 82
- Figura 15.** Recuperações para As (■), Cd (■), Hg (■), Pb (■) e S (■) obtidas empregando MIC para os carvões A2, B2 e C2 com adição de celulose (300 mg). Determinações por ICP-OES, n=3..... 84
- Figura 16.** Recuperações para As (■), Cd (■), Hg (■), Pb (■) e S (■) obtidos empregando MIC para os carvões A2, B2 e C2 com adição de NH₄Cl (300 mg). Determinações por ICP-OES, n=3..... 86
- Figura 17.** Recuperações obtidas empregando MIC para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 para diferentes tipos de soluções absorvedoras: i) HNO₃ concentrado (□), ii) HNO₃ concentrado:HCl concentrado (2:1) (■), iii) HNO₃ concentrado:HCl concentrado (1:1) (▒) e iv) HCl concentrado (▒). Determinações por ICP-OES, n=3..... 89
- Figura 18.** Recuperações obtidas empregando MIC para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 para 5 min (□) ou 15 min (■) de refluxo da solução absorvedora. Determinações por ICP-OES, n=3..... 92
- Figura 19.** Recuperações obtidas empregando MIC com uso de NH₄Cl (300 mg) para os carvões A2, B2 e C2, para solução absorvedora composta por HNO₃:HCl (2:1) (□) e por HNO₃:HCl:H₂O (1:1:1) (■). Determinações por ICP-OES, n=3..... 94
- Figura 20.** Resultados obtidos empregando MIC (▒), MAWD (□) e fluorescência no UV em analisador elementar (■), após determinações de S por ICP-OES, n=3..... 97
- Figura 21.** Resultados obtidos por MIC para diferentes composições da solução absorvedora na recuperação de S e pH (◆) dos digeridos após a combustão. Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV em analisador elementar. Determinações por ICP-OES, n=3..... 98
- Figura 22.** Resultados obtidos para S após MIC: MIC com refluxo de 5 min (▒), MIC com refluxo de 15 min (▒) e MIC sem etapa de refluxo (□). Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV (■). Determinações por ICP-OES, n=3..... 100
- Figura 23.** Resultados obtidos para S após MIC sem refluxo empregando: 20 min (■), 10 min (▒), 5 min (▒) e 0 min (□) de tempo de espera. Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV (■). Determinações por ICP-OES, n=3..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação de carvões segundo o Departamento Nacional de Carvões da Inglaterra.....	6
Tabela 2.	Resumo de métodos de preparo de amostras de carvão para a determinação de As, Cd, Hg, Pb e S.....	21
Tabela 3.	Condições operacionais para as determinações de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES, As, Cd e Pb por ICP-MS e de Hg por FI-CVG-ICP-MS em carvão após decomposição.....	35
Tabela 4.	Condições operacionais para as determinações de C por ICP-OES.....	36
Tabela 5.	Condições operacionais para a determinação de S em analisador elementar por fluorescência no UV.....	36
Tabela 6.	Programa de aquecimento do forno tipo mufla para o preparo das cinzas de carvão segundo a norma ASTM D 6349-09.....	40
Tabela 7.	Programa de aquecimento do forno tipo mufla para determinação do teor de cinzas em carvão segundo a norma ASTM D 3174-12.....	42
Tabela 8.	Programa de aquecimento do forno tipo mufla para o preparo das cinzas de carvão segundo a norma ASTM D 6357-11.....	44
Tabela 9.	Métodos utilizados para a decomposição de carvão por MAWD.....	45
Tabela 10.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de carvão pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3.....	45
Tabela 11.	Programa de aquecimento utilizado para a combustão do carvão.....	46
Tabela 12.	Composição e concentração molar das soluções absorvedoras avaliadas.....	50
Tabela 13.	Concentração de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti nos carvões A1, B1 e C1, após decomposição segundo norma ASTM D 6349-09. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	55
Tabela 14.	Teores de cinzas dos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=2) e CRMs.	57
Tabela 15.	Teor de umidade dos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=2).....	58
Tabela 16.	Concentrações de C e N nos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=2).....	58

Tabela 17.	Concentrações de As Cd e Pb nos carvões A2, B2 e C2 após decomposição segundo norma ASTM D 6357-11. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	60
Tabela 18.	Concentrações de As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 após decomposição por via úmida pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	61
Tabela 19.	Concentrações de Cd e Hg nos carvões A1, B1 e C1 (sem enriquecimento com Cd e Hg) empregando a ASTM D 6357-11 e MAWD-2. Determinações de Cd por ICP-MS e de Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	65
Tabela 20.	Concentração de As, Cd, Hg, Pb e S em CRMs de carvão após decomposição pelo método MAWD-2. Determinações por ICP-OES para As, Pb e S, por ICP-MS para Cd e por FI-CVG-ICP-MS para Hg (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	66
Tabela 21.	Teor de carbono residual (RCC) determinado nos digeridos de carvão por ICP-OES após a decomposição pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	67
Tabela 22.	Concentração de S nos carvões A1, B1 e C1 e no CRM SARM 19 obtidas por fluorescência no UV em analisador elementar (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	69
Tabela 23.	Concentrações de As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 obtidas empregando MIC ou MAWD. Determinações por ICP-OES para As, Cd, Hg, Pb e S (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	71
Tabela 24.	Concentrações de As, Cd, Hg e Pb nos carvões B1 e C1. Soluções obtidas após MIC e cinzas remanescentes após MIC. Determinações de As e Pb por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados obtidos representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	73
Tabela 25.	Tempo de ignição, combustão e pressão máxima atingida para os carvões A1, B1 e C1 empregando MIC (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3) ^a	83
Tabela 26.	Resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S nos CRMs NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20 empregando MIC. Determinações de As, Pb e S por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	96

Tabela 27.	Resultados obtidos para a determinação de S em carvão e CRMs de carvão obtidos por ICP-OES após decomposição por MIC e MAWD e por fluorescência no UV (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	102
Tabela 28.	Resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A1, B1 e C1 após decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM), MAWD e MIC. Determinações de As, Pb e S por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).....	103
Tabela 29.	Resumo de parâmetros dos métodos de preparo de amostra utilizados para carvão no presente trabalho: combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM D-6357-11), MAWD e MIC.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AMA, analisador de mercúrio automático, do inglês *automatic mercury analyzer*

ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*

BCR, do inglês *Community Bureau of Reference*

BSI, do inglês *British Standards Institution*

CCP, produtos da combustão do carvão, do inglês *coal combustion products*

CCT, tecnologia de cela de colisão/reação, do inglês *collision/reaction cell technology*

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

CV-AFS, espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio, do inglês *cold vapor atomic fluorescence spectrometry*

CVG-AAS, espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor, do inglês *chemical vapour generation atomic absorption spectrometry*

CVG-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor, do inglês *chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry*

ETV-ICP-OES, vaporizador eletrotérmico acoplado a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

F-AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

FEP, etileno propileno fluorado, do inglês *fluorinated ethylene-propylene*

FI-CVG-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor com injeção em fluxo, do inglês *flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry*

GF-AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

HG-AFS, espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic fluorescence spectrometry*

HPA, sistema de decomposição em altas temperaturas e pressões, do inglês *high pressure asher*

HR-CS-F-AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com chama e fonte contínua, do inglês *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*

HR-CS-GF-MAS, espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua, do inglês *direct solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry*

HTA, cinzas de altas temperaturas, do inglês *high-temperature ashes*

IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*

ICP-CCT-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com tecnologia de cela de reação/colisão, do inglês *collision/reaction cell technology with inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

IRMM, do inglês *Institute for Reference Materials and Measurements*

ISO, do inglês *International Organization for Standardization*

INAA, análise por ativação neutrônica instrumental, do inglês *instrumental neutron activation analysis*

JIS, indústria japonesa de padrões, do inglês *Japanese Industrial Standards*

LA-ICP-IDMS, ablação a laser acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com diluição isotópica, do inglês *laser ablation inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry*

LD, limite de detecção

LQ, limite de quantificação

m/m, razão massa/massa

m/z, razão massa/carga

MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês *microwave-assisted wet digestion*

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*

MV, matéria volátil

NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*

OFC, frasco de combustão com oxigênio, do inglês *oxygen flask combustion*

P-XRD, difração de raios-X de pó, do inglês *powder X-ray diffraction*

PFA, perfluoralcóxido

PTFE, politetrafluoretileno

RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*

RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

SARM, do inglês *South Africa Reference Material*

v/v, razão volume/volume

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados métodos para o preparo de amostras de carvão com elevados teores de cinzas (14 a 54%) para posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S simultaneamente por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Inicialmente, os carvões foram decompostos empregando a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla, segundo procedimento proposto na norma ASTM D 6357-11. Foram observadas perdas de Pb e S, possivelmente associadas às altas temperaturas atingidas na combustão e por se tratar de um sistema aberto. Assim, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) também foi avaliada. As amostras foram decompostas em sistema fechado com ácidos concentrados, em diferentes condições: *i*) 8 mL HNO₃, *ii*) 7 mL HNO₃ + 1 mL HF e *iii*) 6 mL HNO₃ + 2 mL HF. A utilização de HF foi necessária para a decomposição da fração inorgânica e recuperação quantitativa de todos os analitos. A decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) também foi otimizada, para garantir a recuperação completa de todos os elementos em estudo, tendo em vista o elevado teor de cinzas no carvão. Foi avaliada a pressão aplicada para confecção dos comprimidos, a mistura de aditivos (celulose microcristalina e NH₄Cl) aos carvões na etapa de preparação dos comprimidos, a composição e a concentração da solução absorvedora (HNO₃, HCl, HNO₃ e HCl 2:1, HNO₃ e HCl 1:1 e HNO₃, HCl e H₂O 1:1:1) e o tempo de refluxo da solução absorvedora (5 ou 15 min). Recuperações quantitativas foram obtidas com a utilização de 300 mg de NH₄Cl misturados ao carvão e solução absorvedora composta por HNO₃ e HCl (2:1), com 5 min refluxo. Adicionalmente, um método mais rápido e que atende aos preceitos da química verde, foi otimizado para a decomposição de carvão por MIC para posterior determinação de S por ICP-OES. Nesse caso, as otimizações consistiram em diminuir o tempo de decomposição (etapa de refluxo e tempo de resfriamento) e avaliar a solução absorvedora mais adequada em função da técnica analítica de determinação. A condição otimizada para a determinação de S foi de 6 min de decomposição (1 min de irradiação + 5 min de espera) usando HNO₃ diluído (2 mol L⁻¹) como solução absorvedora. Após a otimização da MIC, carvões A, B e C, com teores de cinzas de respectivamente, 14, 32 e 54%, foram decompostos pelos três métodos (ASTM D 6354-11, MAWD e MIC) e não foram observadas diferenças estatísticas significativas para As e Cd (ANOVA) entre os três métodos e para Hg, Pb e S (teste *t-student*) entre MAWD e MIC. A avaliação da exatidão da decomposição empregando MAWD e MIC foi feita com o uso de materiais de referência certificado (CRMs) de carvão (NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20). Os resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) em relação aos valores certificados, demonstrando a viabilidade do emprego da MIC para o preparo de amostras de carvão com elevados teores de cinzas. Os limites de detecção (LDs) obtidos por MIC foram sempre inferiores em comparação com a MAWD, e da mesma ordem de grandeza dos obtidos com o método oficial (ASTM D 6357-11).

ABSTRACT

In this work, sample preparation methods for decomposition of coal with high ash content (14-54%) for further simultaneous determination of As, Cd, Hg, Pb and S by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) were evaluated. Coal samples were initially decomposed by dry ashing according to the reference method (ASTM D 6357-11). Lead and S losses were observed probably due to the high temperature during combustion and the use of an open system. Thus, the decompositions by microwave-assisted wet digestion (MAWD) was also evaluated. Decomposition were carried in closed vessels out with concentrated acids under different conditions: *i)* 8 mL HNO₃, *ii)* 7 mL HNO₃ + 1 mL HF and *iii)* 6 mL HNO₃ + 2 mL HF. The use of HF was necessary due to the inorganic content, allowing the quantitative recovery for all analytes. Decomposition by microwave-induced combustion (MIC) was also optimized, in order to promote a complete analyte recovery once incomplete recovery was observed, mainly for As and Pb, due to the ash content of coals. Parameters related to the pressure for pellets preparation, the use of additives (microcrystalline cellulose and NH₄Cl), the composition and concentration of absorbing solution (HNO₃, HCl, HNO₃ and HCl 2:1, HNO₃ and HCl 1:1, and HNO₃, HCl and H₂O 1:1:1) and the reflux step of absorbing solution (5 or 15 min) were evaluated. Quantitative recoveries were obtained when 300 mg of NH₄Cl were added to the samples and using HNO₃ and HCl (2:1) as absorbing solution with 5 min of reflux step after combustion. In addition, a faster method, attending to the green chemistry concepts, was evaluated for coal decomposition by MIC and further S determination by ICP-OES. In this case, optimizations were carried out in order to decrease the decomposition time (reflux and cooling steps) and evaluate the better absorbing solution according to the detection technique available. Optimized MIC conditions for S analysis were 6 min of decomposition (1 min of irradiation + 5 min of waiting) with 2 mol L⁻¹ HNO₃ as absorbing solution. After optimizing MIC, coal samples A, B and C, with ash content of, 14, 32 and 54%, respectively, were decomposed by the three methods (ASTM D 6357-11, MAWD and MIC) and no statistical difference was observed for As and Cd (ANOVA) among all methods and for Hg, Pb and S (test t-Student) by MAWD and MIC. Accuracy for MAWD and MIC procedures was evaluated by the use of certified reference materials (CRMs) of coal (NIST 1632c, SARM 19 and SARM 20). No statistical difference (test t-Student) was observed for As, Cd, Hg, Pb and S, demonstrating the suitability of MIC as sample preparation method for coal with high ash content. The limits of detection (LDs) for MIC were always lower than MAWD and similar to those obtained by the official method (ASTM D 6357-11).

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral, apesar dos impactos ambientais relacionados a seu uso, ainda é uma fonte de energia muito utilizada no mundo.¹ Dentre os principais motivos que contribuem para isso destacam-se a abundância e distribuição de reservas, o baixo custo de obtenção e a estabilidade nos preços frente a outros combustíveis.¹ No Brasil, as principais reservas estão localizadas no sul do país, sendo que o Rio Grande do Sul detém mais de 89,3% das reservas nacionais. Mesmo dispondo de quantidade considerável desse mineral, em 2002, apenas 6,6% da energia gerada no Brasil foi proveniente da queima do carvão mineral. Um dos motivos é a baixa qualidade do carvão, que apresenta alto teor de cinzas e de enxofre, tornando o seu processamento mais complexo e ambientalmente mais impactante.¹

Geralmente, uma das primeiras etapas do processamento do carvão é a sua limpeza para a retirada de enxofre que provoca a corrosão de equipamentos e impactos ambientais. Um baixo teor de enxofre também é requerido aos subprodutos do carvão, como o coque, para que possam ser empregados industrialmente. Dessa forma, é importante considerar que o teor de enxofre está associado com as tecnologias de remoção de S que serão empregadas. Assim, também pode ser generalizado que o teor de S determina o preço do carvão, sendo menos rentáveis carvões com altos teores desse elemento.²

Quando o carvão mineral é queimado são gerados gases como o SO_x e NO_x, que são os principais precursores da chuva ácida.³ Também na queima, a matéria orgânica é transformada em CO₂ e H₂O e a matéria mineral permanece na forma de cinzas. As cinzas mais leves são emitidas juntamente com os gases da combustão e acabam atingindo a atmosfera, enquanto que as cinzas mais pesadas ficam depositadas no fundo dos fornos e são dispostas geralmente próximas ao local da atividade.^{4,5}

Além dos hidrocarbonetos e de compostos contendo S, N e O, o carvão pode conter muitos elementos, dentre eles, alguns merecem destaque pela toxicidade, como o As, Cd, Hg e Pb. Esses elementos geralmente estão associados com a

matéria inorgânica e assim, são lançados juntamente com as cinzas alcançando a atmosfera. Além disso podem alcançar o solo e recursos hídricos, quando são lixiviados das cinzas pesadas.

Devido aos impactos ambientais decorrentes do uso do carvão como fonte de energia e de uma tendência de legislações ambientais cada vez mais rigorosas, é necessário conhecer a composição do carvão mineral para prever a emissão de poluentes e buscar tecnologias de processamento, de modo a atender as legislações. O conhecimento da composição do carvão também é relevante para o delineamento das tecnologias de remoção de impurezas (CCT, do inglês *Clean Coal Technologies*) que estão surgindo com o objetivo de diminuir o lançamento de impurezas como NO_x , SO_x e CO_2 , através do aumento da eficiência de combustão e conversão, captura de NO_x e remoção de SO_x , dentre outros mecanismos.¹

Nesse sentido, várias técnicas analíticas tem sido empregadas para a determinação de elementos tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) e também de S em carvão. Dentre elas, destacam-se a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES),⁶⁻⁹ a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),¹⁰⁻¹² a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor (CVG-ICP-MS)^{10,13} e a cromatografia de íons (IC).^{9,14,15} Uma vez que essas técnicas analíticas requerem que a amostra esteja na forma líquida para a introdução nos instrumentos operando no modo convencional, técnicas de preparo de amostra adequadas são de fundamental importância para o processo da análise.

Visto que o carvão possui uma matriz diversificada, composta de matéria orgânica, inorgânica e constituída de diversos elementos (metais, não-metais e halogênios), o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra adequados para a determinação multielementar em carvão ainda é um desafio. A literatura tem reportado alguns métodos de preparo de amostras de carvão e posterior determinação de metais e S, dentre eles, a fusão,^{16,17} a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla e posterior solubilização das cinzas em mistura ácida,^{17,18} a decomposição por via úmida em sistemas abertos e/ou fechados,^{11,12,16} a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)^{6,7,19-22} e, mais recentemente, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).^{9,10,22} A maioria relata a necessidade de altas temperaturas e pressões para a decomposição, necessitando de equipamentos mais sofisticados e seguros, a utilização de um grande número de reagentes para a

decomposição da matéria orgânica e inorgânica (dentre eles alguns considerados perigosos como o HClO_4 e o HF) e a necessidade de utilização de HF quando elementos ligados à matéria inorgânica são de interesse. Em alguns casos, um volume grande desses reagentes é necessário, gerando assim, um volume grande de resíduos. Além disso, muitos métodos reportados na literatura são morosos, pois possuem sucessivas etapas de adição de ácidos e/ou longos programas de aquecimento.

Alternativamente, a MIC foi apresentada na literatura como uma alternativa para o preparo de amostras de carvão, para posterior determinação de halogênios²³ e de As, Cd, Hg e Pb.¹⁰ A MIC inicialmente foi desenvolvida para a decomposição de amostras orgânicas, visto que, consegue decompor completamente a matéria orgânica no processo de combustão. Esta técnica possui as vantagens de ser um método de preparo de amostra rápido, que não utiliza grande quantidade de reagentes, sendo que as soluções resultantes geralmente são compatíveis com métodos de determinação variados, principalmente por apresentarem baixos valores de teor de carbono residual (RCC), comuns aos métodos de combustão, baixa acidez residual e separação parcial do analito da matriz, o que diminui interferências espectrais e valores de LDs.

Tendo em vista que o teor de cinzas varia entre os tipos de carvão, dependendo da sua origem, e que isso determina a escolha do método mais adequado, esse trabalho teve por objetivo propor um método de preparo de amostra de carvão com elevado teor de cinzas (14 a 54%) para posterior determinação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S empregando a ICP-OES. Considerando que o carvão brasileiro apresenta alto teor de cinzas, em torno de 50%,¹² otimizações do método foram necessárias para recuperações quantitativas de todos os analitos. Para a validação do método foram utilizados materiais de referência certificados (CRMs) de carvão e também foi reproduzido um método proposto pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para a determinação de elementos traço em carvão, o qual foi utilizado como método de referência. A fim de comparação dos resultados obtidos por ICP-OES outras técnicas de determinação como ICP-MS e FI-CVG-ICP-MS (para Hg) foram utilizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em quatro partes principais. Na primeira parte serão abordados alguns aspectos gerais sobre o carvão e sua composição, dando ênfase para As, Cd, Hg, Pb e S.

Na segunda e terceira partes, serão apresentados alguns métodos de preparo de amostra, com destaque para os utilizados na realização desse trabalho, juntamente com as técnicas analíticas empregadas para determinação de As, Cd, Hg, Pb e S. Na parte final serão apresentados alguns métodos de preparo de amostras de carvão e de determinação de As, Cd, Hg, Pb e S reportados na literatura, os quais serão apresentados resumidamente em uma tabela, (item 2.4) para demonstrar sua aplicação no contexto deste trabalho.

2.1. O carvão

2.1.1. Origem, classificação e utilização

O carvão foi originado a partir de grandes depósitos de materiais vegetais, parcialmente decompostos por bactérias e que foram recobertos por água e sedimentos, devido principalmente aos movimentos da crosta terrestre. O soterramento desse material interrompeu a ação microbiana e o peso gradual resultante do acúmulo de matéria ocasionou um aumento da temperatura e da pressão, provocando as modificações, que geraram o carvão.^{2,24}

As características de cada tipo de carvão são dependentes do período de formação e dos vegetais que constituíram a matéria-prima degradada. Assim, o carvão é classificado de acordo com certas qualidades ou propriedades, tais como, o tipo de material, a taxa de carbono-hidrogênio e a matéria volátil. De acordo com o teor de carbono, os tipos de carvão podem ser classificados em turfa, linhito, hulha e antracito (Figura 1).^{2,24}

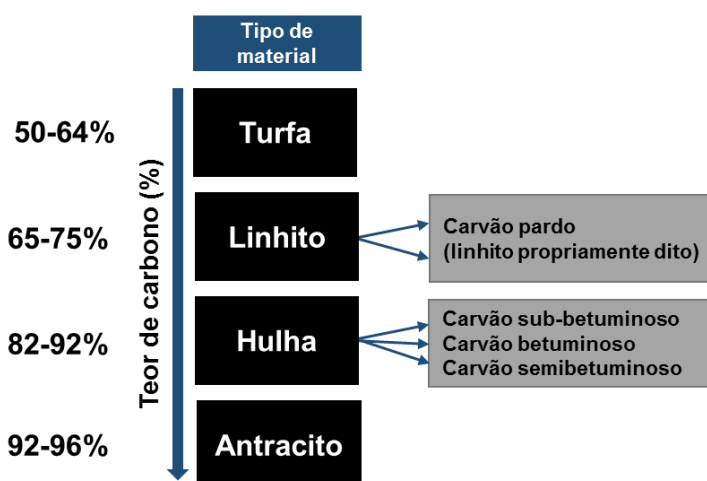


Figura 1. Classificação dos carvões em função dos teores de carbono (adaptado da referência 24).²⁴

De acordo com o Departamento Nacional de Carvões da Inglaterra (do inglês, *British National Coal Board*) o carvão é classificado segundo um sistema de códigos numéricos para cada classe (do inglês, *coal rank code number system*). Estes códigos são associados à porcentagem de matéria volátil (MV) de acordo com a Tabela 1.²⁴

Tabela 1. Classificação de carvões segundo o Departamento Nacional de Carvões da Inglaterra.

Coal rank code number system	Carvão	MV (%)
100	Antracito	9,1
200	Carvões de baixo conteúdo volátil	9,1-19,5
300	Carvões de médio conteúdo volátil	19,6-32,0
400-900	Carvões de alto conteúdo volátil	32,0

A principal aplicação do carvão consiste na produção de vapor para geração de energia elétrica. Seus subprodutos também são empregados na indústria química. Para a geração desses subprodutos, o carvão passa por três processos principais, conhecidos como carbonização, gaseificação e processos catalíticos.^{24,25} Tanto para seu uso, quanto durante o processamento, há influência de sua composição química (tipo de carvão e contaminantes), o que requer seu estudo e conhecimento.

2.1.2. Composição química e problemas relacionados com a queima do carvão

O carvão é um material de composição química bastante heterogênea, além de possuir a tendência de ganhar ou perder umidade quando exposto à atmosfera. Devido a seu amplo uso, fez-se necessário a definição de métodos adequados para a análise desse material, visto que a caracterização criteriosa do carvão é de grande importância para definir os aspectos da sua utilização e processamento de forma adequada e segura ao meio ambiente. Além disso, os dados obtidos a partir da caracterização do carvão também determinam o seu preço, as operações envolvidas na mineração e limpeza, os custos de produção e a eficiência da planta de processamento do carvão. Com isso, várias organizações, como a ASTM, a *International Organization for Standardization* (ISO) e a *British Standards Institution* (BSI), estabelecem métodos padrões para a análise de carvão.²

Estão presentes no carvão elementos majoritários como C, H, N, O e S, encontrados geralmente em concentrações acima de 1000 ppm e também é comum a presença de elementos minoritários (menor que 1000 ppm), tais como Al, Ca, Fe, K,

Mg, Mn, Na, Si, Ti e halogênios. Além disso, também podem ser encontrados elementos com concentração em nível de traços (menor que 100 ppm), tais como As, Cd, Hg, Pb e Se.⁵

A concentração de substâncias inorgânicas no carvão varia de 1 a 40%, aproximadamente,² sendo que para carvões encontrados no sul do Brasil, a concentração de material inorgânico pode ser superior a 50%.¹² A fração inorgânica é encontrada sob a forma de carbonatos, sulfetos, sulfatos, silicatos, aluminossilicatos e outros minerais. Contudo, para aplicações industriais, a faixa de concentração de material inorgânico no carvão torna-se mais restrita (2 a 20%).² O uso de carvão com alto teor de material inorgânico pode trazer problemas para as plantas de beneficiamento de carvão ou de geração de energia, pois afeta quase todos os aspectos da mineração, preparação, transporte e utilização.² Quando da combustão do carvão em temperaturas elevadas, é possível a formação de diferentes produtos sólidos, tais como coque (produto da queima incompleta do carvão) e óxidos provenientes da fração inorgânica (cinzas).⁴ Além desses produtos, espécies gasosas também são geradas na combustão, tais como dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos nitrogenados (NO_x), os quais possuem conhecidas associações com a intensificação do efeito estufa e a precipitação de chuva ácida.³

O enxofre é encontrado no carvão principalmente sob a forma de pirita, cujo principal composto é o dissulfeto ferroso (FeS₂), bem como em moléculas orgânicas e sais de sulfatos e sulfitos. Quando o carvão é queimado, os compostos de enxofre são distribuídos entre a fase gasosa e o resíduo sólido. Essa partição depende da temperatura da combustão e do nível de oxidação do enxofre. Em temperaturas entre 1800 e 1900 K praticamente todos os compostos de enxofre são convertidos à espécies gasosas. Abaixo de 1400 K pode ocorrer a formação de espécies sólidas como sais de sulfitos e/ou sulfatos.²⁶

Na combustão, a matéria inorgânica é transformada em cinzas, as quais são divididas em cinzas pesadas e cinzas leves. Quando as cinzas pesadas não são dispostas adequadamente, os elementos associados a elas acabam sendo lixiviados para o solo, atingindo águas superficiais e subterrâneas. Por sua vez, as cinzas leves são emitidas para a atmosfera e juntamente com os gases provenientes da combustão, podem causar a propagação de alguns elementos pela atmosfera. Dentre os elementos em maiores concentrações nas cinzas destacam-se Al, Ca, Fe e Si. Em

menores concentrações, podem estar presentes As, Ba, B, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Ti, V, Zn e Zr.^{4,5}

Em função da presença de não hidrocarbonetos, a queima do carvão mineral pode causar sérios impactos ambientais e prejuízos à saúde humana. Em algumas áreas da China estão sendo reportados problemas de saúde como *arsenicosis*, fluorose e *selenosis*, causados principalmente pela utilização incorreta de carvões contendo altos teores de As, F e Se, respectivamente.²⁷ Além disso, o conhecimento da concentração e o modo de ocorrência de compostos inorgânicos é de grande importância para prever e controlar a emissão de compostos voláteis como SO_x, NO_x, As, Cd, Hg e Zn.²⁸

Dessa forma, e no contexto do presente trabalho, será apresentada a seguir uma revisão sobre métodos de preparo de amostras para determinação espectrométrica com ênfase nos métodos para carvão, propostos pela ASTM, bem como para os utilizados nesse trabalho.

2.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO

A maioria das técnicas analíticas utilizadas para quantificação, com exceção das técnicas de análise diretas de sólidos, requerem que os analitos estejam em solução para introdução no equipamento de quantificação. Para isso, é necessária uma etapa prévia de preparo da amostra, por vezes denominada digestão ou decomposição. Dentre as vantagens de possuir a amostra na forma de uma solução, destacam-se a versatilidade, a minimização de danos aos equipamentos e a rapidez nas medidas.

Por outro lado, diversos materiais são de difícil decomposição e, para isso, é necessário a utilização de ácidos concentrados e/ou misturas ácidas, além de condições drásticas de temperatura e pressão. Assim, visando a diversidade de amostras e matrizes, é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras cada vez mais eficazes e adequados para cada tipo de amostra. Em geral, a escolha do método de preparo depende da natureza da amostra, dos elementos de interesse, da concentração em que estão presentes, do método de quantificação disponível e da precisão e exatidão desejados.^{29,30} Os métodos de preparo dividem-

se de acordo com o princípio da decomposição em: decomposição por via úmida e combustão. Além disso, métodos de pirohidrólise também foram propostos para carvão.³¹⁻³³ A seguir, serão discutidos brevemente os métodos de decomposição com potencial aplicação para amostras de carvão, classificados de modo adaptado à proposta de Knapp.³⁴

2.2.1. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é utilizada para converter os componentes da matriz em solução. Esse processo é realizado fornecendo energia (térmica, radiação ultravioleta, radiação micro-ondas, radiação infravermelho ou ultrassom) combinada a reagentes químicos, como ácidos minerais concentrados. A escolha do ácido depende da matriz da amostra e, geralmente, envolve uma combinação de ácidos oxidantes (HNO_3 , HClO_4 concentrado e quente, H_2SO_4 concentrado e quente) com ácidos não oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4 , H_2SO_4 diluído, HClO_4 diluído) bem como, com peróxido de hidrogênio.^{30,35}

Para evitar contaminações oriundas dos reagentes, estes necessitam apresentar alto grau de pureza para determinações em baixas concentrações e, para isso, podem ser adquiridos com pureza elevada ou ainda, podem ser purificados em laboratório em sistemas de destilação abaixo da temperatura de ebulição (do inglês, *sub-boiling*). Outra fonte de contaminação são os frascos utilizados para a decomposição. Assim, materiais de alta pureza como quartzo, polietileno, polipropileno e polímeros fluorados (PTFE, PFA, FEP), entre outros, são adequados para determinações em baixas concentrações. Contaminações provenientes do ar podem ser contornadas utilizando sistemas com frascos fechados para o preparo das amostras, que podem ser usados em qualquer situação, não apenas no caso da via úmida.^{30,35}

As vantagens da decomposição por via úmida incluem sua eficiência para matrizes orgânicas e inorgânicas, menores temperaturas empregadas em comparação com métodos de fusão e combustão em sistemas abertos, o que diminui riscos de perdas de analitos por volatilização. Dentre as desvantagens destacam-se a utilização de ácidos concentrados, necessidade de utilização de misturas de ácidos,

e obtenção de digeridos com elevado teor ácido e/ou carbono residual (em caso de decomposição incompleta).

A decomposição por via úmida pode ser feita em sistemas abertos e/ou fechados, conforme descrição a seguir.

2.2.1.1. Decomposição por via úmida em sistema aberto

A decomposição por via úmida em sistema aberto é o método para a decomposição da matéria orgânica e inorgânica mais difundido entre os laboratórios. É um método barato, que possibilita a utilização de massas de amostra relativamente altas (de 1 a 20 g) em média, dependendo da matriz. Como o sistema opera em temperatura ambiente, a escolha do ácido deve levar em consideração a sua temperatura de ebulição. Os ácidos mais utilizados são o HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HF , H_3PO_4 , sozinhos ou combinados, além do H_2O_2 . O HNO_3 , mais amplamente utilizado, forma um azeótropo com a água, com temperatura de ebulição de 120 °C. Assim, frequentemente uma mistura ácida é requerida para a elevação da temperatura de ebulição e aumento da eficiência de decomposição e em muitos casos, H_2SO_4 é utilizado em combinação com HNO_3 devido seu elevado ponto de ebulição (339 °C). O HClO_4 apresenta alto poder oxidante, mas seu uso não é recomendado devido a periculosidade associada com o risco de explosão, ocasionada pela formação de percloratos instáveis.^{30,35}

Dentre as principais limitações da decomposição por via úmida em sistema aberto, se destacam as perdas de analitos por volatilização, dependendo do sistema utilizado e das temperaturas empregadas. Dentre os elementos mais susceptíveis a perdas estão os halogênios (Cl, Br e I), além de As, B, Hg, P, S, Sn e Te.³⁰ Há ainda o risco de contaminação através do ar do laboratório e a necessidade do uso de grandes volumes de reagentes. Problemas na etapa de quantificação quando a amostra não é completamente decomposta, elevado teor ácido e/ou de carbono nos digeridos, também são limitações deste método.

2.2.1.2. Decomposição por via úmida em sistema fechado

A decomposição em sistema fechado possui as vantagens da decomposição em um ambiente isolado da atmosfera do laboratório, o que diminui os riscos de contaminação, além de perdas de analitos por volatilização. No sistema fechado a decomposição pode ser feita em altas temperaturas devido à elevação do ponto de ebulição dos reagentes com a elevação da pressão, o que aumenta a eficiência da decomposição.

Existem vários sistemas comerciais que empregam frascos de PTFE e seus derivados para decomposição. Basicamente eles consistem de um frasco fechado, com um sistema de segurança para alívio da pressão. Geralmente, o frasco é envolvido por um cilindro de aço para proporcionar maior segurança. Esse sistema é de grande utilidade quando HF precisa ser empregado para a decomposição, principalmente para amostras com grande quantidade de minerais, como silicatos. A temperatura de trabalho com esses sistemas geralmente é de 180 a 200 °C, devido a limitação do material empregado, que acima de 200 °C a 250 °C pode começar a sofrer danos. Porém, algumas amostras como gorduras e proteínas, não são decompostas de maneira eficiente nessa temperatura.

Dessa forma, outra alternativa é a utilização de frascos de quartzo para a decomposição em temperaturas mais altas, utilizando aquecimento convencional ou micro-ondas. Nesse sentido, o sistema High Pressure Asher, desenvolvido por Knapp³⁶ possibilita temperatura e pressão de 320 °C e 130 bar, respectivamente, com aquecimento convencional. Nesse sistema, as pressões de vapor do ácido e dos gases resultantes da reação com a matéria orgânica dentro do frasco de decomposição, são equilibradas por uma pressão externa de N₂. As principais vantagens desse sistema são a decomposição eficiente de materiais biológicos sem utilização de HClO₄, a decomposição a 300 °C utilizando somente HNO₃ para materiais de importância tecnológica como grafite, fibras de carbono, óleos minerais e polímeros que não contém fluoreto.^{30,35}

O aquecimento realizado por radiação micro-ondas tem sido uma das escolhas preferidas em muitas aplicações, principalmente porque esse modo de aquecimento é mais rápido comparado ao aquecimento convencional, diminuindo o tempo de preparo da amostra. Além disso, agrega também todas as vantagens de um sistema fechado, como a decomposição mais eficiente, o baixo consumo de reagentes, os

baixos valores de brancos analíticos, a diminuição de perdas de analitos por volatilização, dentre outras.

2.2.1.3. Decomposição assistida por radiação micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que compreendem uma faixa do espectro eletromagnético de comprimento de onda de 0,1 a 100 cm e possuem frequência de 300 a 300000 MHz. Os fornos comerciais, para uso doméstico e de laboratório, empregam micro-ondas com frequência de 2450 MHz. A potência empregada nesses fornos geralmente é maior que 600 W podendo chegar a até 1400 W.^{30,37}

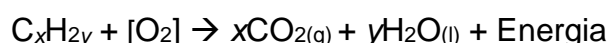
O mecanismo de aquecimento por radiação micro-ondas é diferente do aquecimento convencional. No aquecimento convencional a energia térmica é transferida da fonte para o frasco de decomposição através da condução e convecção do calor. No aquecimento por radiação micro-ondas, a energia é absorvida diretamente pela solução e materiais transparentes a radiação micro-ondas são empregados na confecção dos frascos, tais como quartzo e alguns polímeros.^{30,38}

A radiação micro-ondas é uma radiação eletromagnética não ionizante, que promove o aquecimento de soluções pois provoca o movimento das espécies em solução através de dois mecanismos, a migração iônica e a rotação de dipolo.²⁹ A migração iônica consiste da interação de espécies iônicas com o campo elétrico oscilante das micro-ondas, o que gera um fluxo de íons. O aquecimento é devido a resistência ao fluxo causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Já na rotação de dipolo, moléculas polares tendem a alinhar seus polos com o campo elétrico oscilante da radiação micro-ondas. Como o campo oscila, as moléculas se alinham de acordo com a polarizabilidade do campo e retornam ao estado original $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo quando uma frequência de 2450 MHz é empregada resultando, assim, em um aquecimento mais rápido e eficiente em relação ao aquecimento convencional.^{29,30,37,38}

As radiações micro-ondas têm sido amplamente aplicadas para o preparo de amostras. Equipamentos com controle de temperatura e pressão são comercializados, proporcionando o acompanhamento da mistura reacional, aumentando a segurança durante o preparo de amostras.

2.2.2. Combustão

A combustão é a reação entre um combustível e um oxidante que leva à produção de calor e à conversão de moléculas orgânicas em CO₂ e H₂O. Na decomposição de amostras, o combustível é a matéria orgânica presente na matriz e o oxidante é o oxigênio, que pode ser proveniente do ar ou ainda pode ser suprido à decomposição. A equação geral do processo de combustão está mostrado abaixo.³⁷



Dentre as vantagens da utilização da combustão como método de preparo, está a utilização de O₂ como principal reagente, que pode ser encontrado em purezas elevadas, evitando assim, grandes volumes de ácidos ou misturas ácidas. Dessa forma, a combustão se torna adequada para a análise de elementos em baixas concentrações. Além disso, a matriz orgânica da amostra poder ser completamente eliminada, obtendo-se digeridos limpos, compatíveis com a maioria das técnicas de determinação de metais e não metais. Além da oxidação da matéria orgânica, onde o C é convertido em CO₂, o H em H₂O, o N em NO_x ou N₂, outros elementos, permanecem em formas inorgânicas convenientes para quantificação por diversas técnicas.^{37,39}

O método de combustão está baseado na queima da amostra na presença de oxigênio, que pode ser iniciada manualmente, eletricamente, por radiação infravermelho e ainda por radiação micro-ondas. Em alguns métodos é necessária a utilização de uma solução absorvedora para reter os analitos liberados na combustão. Essa solução absorvedora pode ser água, ácidos concentrados ou diluídos e soluções alcalinas, dependendo das características dos analitos.³⁷

A combustão pode ser feita em sistemas abertos e em sistemas fechados. Dentre os métodos que empregam sistemas abertos destacam-se: a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla, muito empregada para amostras com alto teor de carbono; a combustão empregando tubo de combustão, muito utilizada para a determinação de C, H e N; e o sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, que possui a vantagem de a combustão ser realizada em temperaturas mais baixas, evitando assim, a perda de alguns analitos por volatilização. Dentre os métodos que empregam sistemas fechados para a combustão

destacam-se, o frasco de combustão de Schöniger (ou, frasco de combustão de oxigênio, OFC), a bomba de combustão e a MIC, utilizados para aplicações gerais e com as principais vantagens de diminuir os riscos de perdas de analitos por volatilização e obtenção de soluções com baixos valores de RCC.³⁰ Alguns desses métodos serão apresentados a seguir.

2.2.2.1. Combustão em sistema aberto com forno tipo mufla

Consiste da decomposição e eliminação da matéria orgânica e consequente liberação dos elementos associados a ela. A amostra é colocada em cadinhos de sílica, porcelana ou platina e a calcinação da amostra é feita em um forno do tipo mufla, em temperaturas em torno de 500 °C. Geralmente rampas de aquecimento (aumento lento e gradativo da temperatura) são empregadas para evitar projeção e ignição da amostra. Depois de certo tempo de aquecimento (geralmente horas), resta somente a fração inorgânica da amostra, a qual é solubilizada em um ácido ou mistura ácida adequada. Como vantagem, tem-se a possibilidade de decomposição de massas elevadas e simplicidade do sistema. Porém, perdas de alguns elementos por volatilização são frequentemente observadas (tais como, As, Hg, Ge, Sb, Se e Sn), como também, de alguns elementos que são voláteis na forma de cloretos (Cd, Co, Pb, Zn), além dos halogênios. Outra desvantagem são os riscos de contaminações provenientes do ambiente da mufla e perdas por projeção, entre outros.⁴⁰

A ASTM propõe o preparo de amostras de carvão utilizando a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla para a decomposição da matéria orgânica. Elementos como Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sr, Ti, V e Zn podem ser determinados empregando esses métodos de preparo. A amostra é submetida a um aquecimento de 500 a 750 °C, dependendo do método, por algumas horas para a decomposição da matéria orgânica e posteriormente a fração inorgânica é fundida ou solubilizada com misturas ácidas. As soluções resultantes podem ser analisadas utilizando técnicas de espectrometria atômica.^{17,18}

Quando carvões contendo elevado teor de cinzas são digeridos por combustão, as cinzas precisam ser solubilizadas, o que pode ser feito por fusão. A decomposição por fusão é utilizada para a dissolução de minerais refratários que são resistentes e

não são facilmente dissolvidos em ácidos minerais concentrados a quente, nem mesmo, quando condições drásticas de temperatura e pressão são utilizadas. Esses materiais são majoritariamente constituídos por substâncias inorgânicas, como cimentos, aluminatos, silicatos, óxidos e alguns minerais.³⁰ Outra vantagem da fusão é que não requer reagentes tóxicos como HF e HClO₄.⁴⁰

Nesse procedimento, a amostra é colocada em contato com um eletrólito ácido ou básico ou ainda um agente oxidante ou redutor, dependendo do tipo de amostra. A proporção entre amostra e eletrólito (agente fundente) pode variar de 1:2 até 1:50. A amostra e o agente fundente são misturados em um cadinho de níquel ou platina e, após, a mistura é aquecida em um forno do tipo mufla, sob altas temperaturas (em torno de 750 a 1200 °C) até a completa dissolução. O material fundido deve ser solubilizado em água ou ácidos diluídos.³⁰

Alguns inconvenientes da utilização da fusão como método de preparo de amostra são a obtenção de soluções com viscosidades elevadas, com elevada concentração de eletrólitos, a possibilidade de contaminação proveniente dos agentes fundentes, as perdas de analitos por volatilização e a impossibilidade de se determinar elementos que constituem o agente fundente (Li, Na, K, B e S). É importante destacar que altas concentrações de sais podem afetar algumas técnicas analíticas, como a ICP-OES e a ICP-MS, diminuindo a sensibilidade instrumental e comprometendo os limites de detecção, além de ser necessária a limpeza frequente do nebulizador, câmara de nebulização e cones.^{30,40}

2.2.2.2. Combustão iniciada por micro-ondas

A MIC surgiu com o intuito de englobar as vantagens da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com as vantagens da combustão em um único sistema. O primeiro sistema consistiu de uma adaptação em um forno de micro-ondas comercial (Prolabo® modelo 7195), onde foi inserido um suporte de quartzo dentro do frasco de PFA, o qual serviu para alocar a amostra e proteger a tampa do frasco das chamas da combustão. Para esse procedimento foram utilizados 5 mL de HNO₃ concentrado para a absorção dos analitos, 50 µL de NH₄NO₃ (6 mol L⁻¹) como iniciador da combustão e os frascos foram pressurizados com 5 atm de O₂. Na ocasião foram decompostos 150 mg de estearato de magnésio.⁴¹ Posteriormente, um forno de

micro-ondas (*Multiwave 3000*[®], Anton Paar, Graz, Áustria), desenvolvido inicialmente para a decomposição de amostras por via úmida em sistema fechado, foi adaptado para permitir a combustão em frascos fechados.⁴²

Nesse sentido, um suporte de quartzo com a finalidade de alocar a amostra foi inserido dentro do frasco de digestão, como é mostrado na Figura 2. O suporte de quartzo também possui a finalidade de proteger a tampa de PTFE das chamas provenientes da combustão. Pode ser utilizado um suporte comercial ou um desenvolvido em laboratório após serem feitas as avaliações pertinentes (estudo da distância entre a base do suporte e a tampa de PTFE, distância entre a base do suporte e a solução absorvedora e o uso de ranhuras na base do suporte para permitir um melhor contato entre a amostra e o O₂ presente na atmosfera do frasco).⁴³ Na Figura 2 (a) estão mostrados o frasco de quartzo contendo o suporte, na Figura 2 (b) está mostrado o suporte comercial e na Figura 2 (c) está mostrado o suporte desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da UFSM.

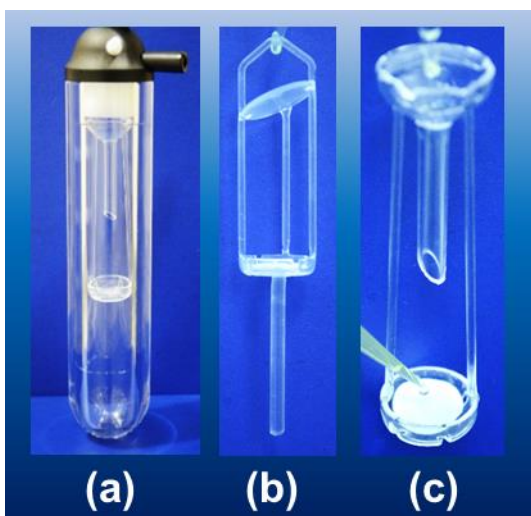


Figura 2. Imagem do (a) frasco de quartzo utilizado para MIC para decomposição por via úmida, contendo o suporte de quartzo utilizado para MIC, (b) suporte comercial para MIC e (c) suporte para MIC desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da UFSM.

Para a colocação da amostra no suporte geralmente são utilizadas prensas hidráulicas para a confecção de comprimidos, no caso de amostras sólidas. Quando a amostra não se encontra no estado sólido, alternativas como invólucros de polietileno e cápsulas de policarbonato são reportados na literatura.^{9,44}

Para que a ignição aconteça, é necessária a utilização de um iniciador de combustão. O iniciador de combustão mais utilizado é o nitrato de amônio na concentração de 6 mol L⁻¹. Para o procedimento, 50 µL são adicionados sobre um papel filtro colocado no suporte de quartzo. Após, a amostra é colocada no suporte e o suporte é colocado no frasco de quartzo, contendo uma solução adequada para a absorção dos analitos; o frasco é fechado e pressurizado com O₂.

A ignição ocorre pela incidência de radiação micro-ondas. Após a combustão, os analitos são absorvidos por uma solução adequada. Após a queima, pode-se aplicar uma etapa de refluxo para a limpeza do frasco de combustão e do suporte da amostra e, assim, garantir a recuperação quantitativa dos analitos.

As principais vantagens dessa técnica são os baixos valores de brancos, a decomposição mais rápida em comparação com a decomposição por via úmida e outros métodos, a obtenção de soluções compatíveis com diversos métodos de quantificação e o mínimo consumo de reagentes.

Após revisão dos principais métodos de preparo de amostras com potencial para carvão, em seguida, serão abordadas as principais técnicas espectrométricas para a determinação de As, Cd, Hg, Pb e S.

2.3. TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA QUE UTILIZAM PLASMA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM CARVÃO

Quando o conhecimento da concentração de um grande número de elementos presentes em uma amostra é de interesse, técnicas que permitem a determinação simultânea são preferidas. Elas possuem a vantagem de redução do tempo de análise, pois possibilitam a calibração e determinação simultânea de um grande número de elementos. Quando a amostra está na forma de solução, há ainda a possibilidade de diluições serem feitas para a determinação de elementos com concentração que diferem em ordens de grandezas sem a necessidade de uma nova calibração. Assim, técnicas como a ICP-MS e ICP-OES são adequadas para a análise multielementar e serão abordadas em seguida.

2.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

O princípio da ICP-OES é a medida da emissão da radiação por átomos ou íons quando esses se encontram no estado excitado e retornam para um estado de menor energia. Para a excitação dos átomos e íons é utilizado um plasma. No ICP, o plasma é gerado por uma descarga em um gás apropriado, geralmente argônio, que é parcialmente ionizado e mantido pelo acoplamento da energia proveniente de um gerador de radiofrequência. Quando a amostra chega no plasma, os analitos são atomizados e excitados e/ou ionizados e excitados. Quando os átomos ou íons excitados retornam para um estado de menor energia, eles emitem radiação que possui comprimento de onda específico para cada elemento e transição eletrônica ocorrida. A radiação emitida é então separada em um monocromador e detectada em um detector que transforma a resposta em um sinal elétrico.^{45,46} Por sua vez, a ICP-MS se baseia na separação de íons gerados no ICP em função das suas razões m/z em um analisador de massa que pode ser um quadrupolo, setor eletromagnético, analisador por tempo de voo, armadilha de íons, dentre outros. Essas duas técnicas veem sendo muito utilizadas para a determinação de elementos em baixas concentrações, devido principalmente aos baixos limites de detecção obtidos, ampla faixa linear e por serem técnicas multielementares. Entretanto, atenção especial aos digeridos que estão sendo analisados é fundamental para evitar erros de medida, em decorrência de interferências.

As principais interferências não espectrais observadas nessas técnicas estão relacionadas com propriedades físicas que causam mudanças no transporte da amostra até o plasma. A densidade e a viscosidade da solução são fatores importantes, pois com o aumento da viscosidade e da densidade a taxa de aspiração da solução diminui, resultando em um sinal menor para o analito. Assim, é necessário que a solução a ser analisada esteja na mesma condição que a curva de calibração. Isso pode ser conseguido com diluição da solução ou preparo de uma curva com ajuste de matriz. Ainda, é possível utilizar um padrão interno para corrigir interferências físicas.⁴⁷

Outra interferência observada e que está relacionada com a eficiência dos métodos de decomposição, é a presença de carbono que pode afetar a ionização de alguns elementos no plasma. É relatado que elementos com baixa energia de

ionização sofrem uma supressão de sinal, enquanto que elementos como o As e Se que necessitam de uma alta energia de ionização, sofrem um aumento de sinal.⁴⁸

Particularmente no que se refere às interferências espectrais observadas em ICP-OES, essas estão relacionadas com a alta energia disponível no plasma, em torno de 5000 K na zona analítica. Todas as espécies presentes naturalmente no plasma e outras introduzidas com a amostra emitem radiação, dessa forma o espectro gerado é mais complexo e sobreposições de linhas espectrais são comuns. Assim, a escolha da linha de emissão é governada pela sensibilidade e pelas interferências espectrais existentes em um dado comprimento de onda.⁴⁵

Em relação às interferências espectrais observadas na ICP-MS, destacam-se as interferências isobáricas e poliatômicas. As interferências poliatômicas podem ser resolvidas com equipamentos de alta resolução, celas dinâmicas de colisão/reação ou equações matemáticas, enquanto que as interferências isobáricas, só podem ser resolvidas com equipamentos de alta resolução.⁴⁶

Arsênio, Cd e Pb, podem ser determinados tanto por ICP-OES quanto por ICP-MS. Contudo, Hg e S, possuem algumas particularidades. A determinação de enxofre por ICP-MS é difícil de ser realizada, pois sua eficiência de ionização no plasma é de cerca de 14%. O enxofre possui quatro isótopos, 32, 33, 34 e 36, com abundância de 95%, 0,75%, 4,2% e 0,02%, respectivamente. Entretanto, esses isótopos sofrem interferências poliatômicas e isobáricas provenientes dos gases atmosféricos, tais como $^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ e $^{36}\text{Ar}^+$. Assim, não é possível sua determinação em equipamentos de baixa resolução. Outra alternativa é o uso de celas dinâmicas de reação/colisão.^{49,50} Na determinação de Hg por ICP-OES ou ICP-MS, utilizando o sistema de introdução de amostra convencional (nebulizador), são observados efeitos de memória, pois o Hg é facilmente adsorvido no sistema de introdução de amostra. As consequências desse efeito são a necessidade de longos tempos de lavagem do sistema, a calibração não linear e alteração de sensibilidade.⁵¹ Por esse motivo, a determinação de Hg geralmente é realizada com uso da técnica de geração de vapor químico (CVG), que emprega um agente redutor (NaBH_4 ou SnCl_2) para reduzir o mercúrio inorgânico e orgânico a Hg^0 . Assim, o agente redutor mais utilizado é o NaBH_4 que é capaz de reduzir todas as formas de mercúrio a Hg^0 , enquanto que o SnCl_2 só reduz o mercúrio inorgânico a Hg^0 .⁵² Nessa técnica, a eficiência de introdução do analito é de quase 100%. Assim, limites de detecção (LDs) menores são alcançados quando comparado com nebulizadores pneumáticos geralmente

utilizados em ICP-MS, onde praticamente cerca de 1% da amostra alcança o plasma. Além disso, há diminuição, ou até mesmo eliminação das interferências espectrais e não espectrais para este elemento.⁴⁶

2.4. TRABALHOS RELACIONADOS COM A DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO E POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Hg, Pb E S

Foram selecionados na literatura alguns trabalhos relacionados com o preparo de amostras de carvão para posterior determinação elementar, com ênfase para métodos visando aos elementos em estudo neste trabalho. Na Tabela 2 estão apresentados os principais aspectos dos métodos encontrados, para facilitar a revisão.

Tabela 2. Resumo de métodos de preparo de amostras de carvão para a determinação de As, Cd, Hg, Pb e S.

Amostra	Analitos	Método de decomposição	Técnica de determinação
Carvão e CRMs: SARM 18,19 e 20 ⁶	S	MAWD (Mars 6 One Touch Technology Microwave lab station Microwave Technology Ltd, CEM). 50 mg + 8 mL de HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ + 4 mL de H ₂ O ₂ 3 mol L ⁻¹ . Programa de aquecimento: 180 °C por 5 min.	ICP-OES
CRMs: NIST 1632c e SARM19 e suas respectivas cinzas obtidas em altas temperaturas (HTAs). CRMs de cinzas de carvão: NIST 1633c, NIST 2690 e BCR 38 ⁷	Majoritários: Al, Ca, Fe, K, Mg e Na Traços: As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, V	MAWD (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar; rotor: XF100). Para elementos majoritários com exceção do K em carvão e HTAs: 100 mg + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ . Para elementos majoritários nas cinzas de carvão: - Para recuperação de Ca e Mg: 100 mg + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ + 0,1 mL de HF. - Para recuperação de Fe, K e Na: 100 mg + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ + 0,2 mL de HF. Para elementos traços com exceção de Pb e V em carvão e HTAs: 100 mg + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ . Para elementos traços nas cinzas de carvão: 100 mg + 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ + 0,1 a 0,2 mL de HF. Programa de aquecimento: potência de 1200 W, 200 °C, 60 bar.	ICP-OES
CRMs: NIST 1632c, BCR 180 e SARM 19 ²⁰	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, Li, Mn, Ni,	MAWD (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar; rotor: XQ80). 50 mg + 3 mL HNO ₃ . Programa de aquecimento: 200 °C por 30 min e após 250 °C por 30 min.	ICP-OES ICP-MS FI-ICP-MS

	Pb, Rb, Se, Sr, V e Zn	Após digestão, a solução foi transferida para um béquer e aquecida a 60 °C por 5 h para evaporação. O resíduo foi dissolvido com HNO ₃ 1 mol L ⁻¹ e filtrado (0,45 µm) e diluído novamente com HNO ₃ 1 mol L ⁻¹ .	
CRMs: NIST 1632c, 1635, e 2685b. CRMs de cinzas voláteis de carvão (CCP): NIST 1633b. Carvão: C-1 e C-2. Cinzas voláteis (CCPs): R-3, R-4 e R-5 ⁵³	As, Se	MAWD (Ultra Clave Microwave High Pressure Reactor; Milestone). Para carvão: 50 mg + 2 mL de HF + 5 mL de HNO ₃ . Para CCPs: 50 mg + 5 mL de HF + 2 mL de HNO ₃ . Programa de aquecimento: 1000 W, 240°C, 160 bar.	ICP-MS ICP-CCT-MS HG-AFS
CRMs: NIST: 1635, 1632b e 1632c. BCR: 180 e 181. GBW: 11109c e 11110d. SARM: 18, 19, e 20 ⁸	Hg e S	a) OFC Para S: 50 a 110 mg + 6 mL de H ₂ O ₂ 6%. Após a combustão a solução foi filtrada. Para Hg: 50 a 110 mg + 5 mL de KMnO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ . Após a combustão o KMnO ₄ restante foi decomposto com uma solução de NH ₃ OHCl 20 g L ⁻¹ e a solução foi filtrada. Após a combustão: 2 min de agitação + 20 min de repouso. b) MAWD (ETHOS 1600, Milestone). 250 mg + 5 mL de HNO ₃ + 3 mL de H ₂ O ₂ (etapa 1). Após resfriamento + 2 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ + aquecimento (etapa 2). Após a solução foi filtrada. Programa de aquecimento: (etapa 1) 110 °C por 38 min + (etapa 2) 130 °C por 35 min.	ICP-OES Titulação de precipitação CVG-AFS

Carvão e CRMs: SARM19, SARM 20, NIST 1632c e BCR 40 ¹⁰	As, Cd, Hg e Pb	<p>a) MIC (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 500 mg + 6 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ para amostras com teor de cinzas abaixo de 8% e 6 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ para amostras com teor de cinzas acima de 8% + 20 bar de O₂. Programa de aquecimento: 1400 W por 5 min (etapa de refluxo) + 20 min de resfriamento.</p> <p>b) MAWD (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 250 mg + 6 mL HNO₃ + 2 mL de H₂O₂. Programa de aquecimento: 1400 W por 10 min (rampa) + 1400 W por 40 min (decomposição).</p> <p>c) ASTM D 6357-11</p>	ICP-MS CVG-ICP-MS
Carvão ¹²	As, Be, Cd, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, S, Ti, U, V e Zn	<p>Decomposição por via úmida em sistema aberto:</p> <p>a) 200 mg + 100 µg de lutécio (padrão interno) + 3 mL de HCl + 2 mL de HNO₃ + 1 mL de HClO₄ + 2 mL de HF. Procedimento de decomposição: aquecimento a 110°C até a secura, adição de 1 mL de HClO₄, aquecimento a 160 °C até a secura, adição de 1 mL de HNO₃ + 1 gota de H₂O₂ 30% + 20 mL de HNO₃ 20%.</p> <p>b) 100 mg + 500 mg de N₂O₂. Procedimento de decomposição: aquecimento a 445 °C por 45 min em cadinho de grafite com barra magnética, adição de 20 mL de água deionizada + 20 mL de HNO₃ 20% + 200 µg de lutécio (padrão interno).</p>	ICP-OES ICP-MS
Carvão e CRM NIST 1632b ⁵⁴	S	<p>HR-CS-FAAS (Analytik Jena ContraA 700, Analytik Jena). Molécula: C-S (258,056 nm). MAWD (Topwave microwave-assisted digestion system decomposition system, Analytik Jena). 200 mg + 10 mL de HNO₃. Programa de aquecimento: 10 min até 150 °C (rampa) + 10 min de aquecimento, 5 min até 190°C (rampa) + 30 min de aquecimento, 5 min até 250 °C (rampa) + 30 min de aquecimento. Pressão máxima de 50 bar.</p>	HR-CS-FAAS

CRMs NBS:	Al, Ba, Ca, Co,	Fusão:	ICP-OES
-Cinzas voláteis de carvão (1633 e 1633a)	Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sc, Si, Ti,	250 mg + 500 mg de Li ₂ B ₄ O ₇ aquecimento a 1000 °C por 45 min. Adição de 25 mL de HNO ₃ 5% + aquecimento a 50 a 60 °C por 15 a 20 min.	
-Sedimento de rio (1645)	V, Zn, Zr	Digestão ácida em sistema fechado: bomba de PTFE (Autoclave 3, Perkin-Elmer, Analytical Instruments).	
-Sedimento estuarino (1646)		250 mg + 4 mL de HNO ₃ + 2 mL de HClO ₄ + 4 mL de HF.	
-Rocha obsidiana (278).		Programa de aquecimento: 130 °C por 3 a 5 h, evaporação até a secura, adição de 1 mL de HNO ₃ + 10 mL de água.	
-Rocha basáltica (688) ¹⁶		MWAD (MDS 81, CEM; frascos de PTFE). 100 a 200 mg + 5 mL de HF + 15 mL de água régia + 6 mL de solução saturada de H ₃ BO ₃ . Programa de aquecimento: 300 W por 8 min, 600 W por 4 min, 480 W por 7 min, adição de H ₃ BO ₃ , 600 W por 6 min. Filtração da amostra para remover resíduo.	
Carvão e CRMs: NIST 1635 e NIST 1630, SARM 18 e SARM 19, BCR 040, BCR 180, BCR 181 e BCR 182 ⁵⁵	S	HR-CS-GF-MAS (ContrAA 600 ou ContrAA 700, Analytik Jena). Molécula: CS (258,033 nm).	HR-CS-GF-MAS
CRMs: BCR 180, BCR 331, SRM 1632c, SRM 1635 ⁵⁶	Br, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, S, U, Zn	Laser ablation system (LINA-Spark - Atomizer system). 2 g + 5 g de metanol + solução enriquecida isotopicamente. A amostra diluída isotopicamente foi prensada em comprimidos 11 mm de diâmetro.	LA-ICP-IDMS

Carvão, petróleo bruto extra- pesado, coque de petróleo, óleo cru e óleo combustível residual e CRMs: IRMM, BCR 181, NIST 2722, NIST 1632c 1632b, NIST 1634c, SARM 18 e SARM 19 ⁹	Cl e S	MIC (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 500 mg + 6 mL de H ₂ O ₂ 0,9 mmol L ⁻¹ ou 6 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 25 mmol L ⁻¹ (solução absorvedora) + 20 bar de O ₂ . Programa de aquecimento: 1400 W por 1 min (ou 5 min - etapa de refluxo), 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). MWAD (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 500 mg + 5 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ 30% (v/v). Programa de aquecimento: 400 W por 10 min (rampa de 10 min), 1000 W por 10 min (rampa de 10 min), 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Extração com água: 500 mg + 6 mL de água. Programa de aquecimento: 1000 W (rampa de 10 min), 1000 W por 10 min, 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).	ICP-OES IC
Carvão e CRMs: BCR 180, BCR 040, NIST 1632b, NIST 1632c, SARM 20, JIS M 8812 e JIS M 8815 ¹⁹	Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	MAWD (ETHOS 1600, Milestone; equipado com modulo de evaporação SSM60). 250 mg + reagentes a ou b. Reagentes a: 5 mL de HNO ₃ + 3 mL de H ₂ O ₂ + filtração. Reagentes b: 5 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ + 1 mL de HF + evaporação + H ₂ O + filtração. Programa de aquecimento com 1 estágio: 110 °C por 35 min. Programa de aquecimento com 2 estágios: 1 ^o) 110 °C por 38 min + 2 ^o) 130 °C por 35 min.* * Quando o programa de aquecimento 2 foi realizado, uma nova mistura de reagentes foi adicionada antes do 2 ^o estágio.	ICP-OES
CRMs: NIST 1632b e NIST 1635. CRMs de cinzas de	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb,	Decomposição por via úmida em sistema aberto: 10 mg + 100 µL de H ₂ SO ₄ . Aquecimento em cadinho de platina e chapa de aquecimento por 3 h, aquecimento em forno do tipo mufla a 520 °C. Adição de 300 µL de HClO ₄ + 500 µL de HF, aquecimento até a secura. Solubilização do resíduo em HNO ₃ 4% (v/v).	ICP-MS

carvão: NIST 1633b e CTA- FFA-1 ¹¹	Sb, Se, Sn, V, Zn	MAWD (MLS CEM, Milestone; equipado frascos de Teflon®). 10 mg + 1 mL de HNO ₃ 70% + filtração. Programa de aquecimento: potência de 25% por 5 min, 40% por 5 min e 60 % por 5 min.	
Carvão ⁵⁷	As, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn	MWAD HNO ₃ + filtração. 250 °C, 75 bar. Condições operacionais não apresentadas.	ICP-OES ICP-MS FI-ICP-MS
CRMs: NIST 1635 e NIST 1632b ⁵⁸	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb	MAWD (CEM MDS, CEM; equipado com frascos de Teflon PFA). a) 300 a 400 mg + 10 mL de HNO ₃ . b) 300 a 400 mg + 10 mL de HNO ₃ + 0,2 mL de HF + solução saturada de H ₃ BO ₃ . Programa de aquecimento: 170 °C por 1 h, 59 bar.	GF-AAS FAAS
CRM NIST 1632d ⁵⁹	Enxofre elementar, pirita, ferro (II), sulfeto, sulfato de ferro, sulfato de cálcio, sulfato de sódio	3 mg + CCl ₂ F ₂ . Tempo (40 a 55 s), temperatura (150 a 400 °C), espécie de enxofre: enxofre elementar. Tempo (55 a 70 s), temperatura (250 a 650 °C), espécie de enxofre: enxofre orgânico. Tempo (60 a 100 s), temperatura (450 a 1100 °C), espécie de enxofre: pirita, pirrotita. Tempo (65 a 70 s), temperatura (550 a 650 °C), espécie de enxofre: sulfato de ferro. Tempo (80 a 100 s), temperatura (750 a 1100 °C), espécie de enxofre: sulfato de cálcio e sulfato de ferro. Tempo (100 a 120 s), temperatura (1100 a 1900 °C), espécie de enxofre: troilite. Tempo (110 a 140 s), temperatura (1500 a 2350 °C), espécie de enxofre: enxofre orgânico.	ETV-ICP-OES

Carvão, produtos do beneficiamento e cinzas. CRMs de carvão: NIST 1632a ⁶⁰	Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cs, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, O, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Yb, Zn e Zr	Pulverização da amostra usando trituradores, gral de ágata e pistilo. Aquecimento a 106 a 110 °C por 20 h.	INAA
Coque de petróleo, CRM de coque de petróleo: NIST 2718 e CRMs de carvão: NIST 1632b e 1632c, SARM 18 e 19 ²²	S	MIC (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 500 mg + 6 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,05 mol L ⁻¹ ou 6 mL de H ₂ O ₂ 5% (v/v) + 20 bar de O ₂ . Programa de aquecimento: 1400 W por 60 s, 1400 W por 5 min (etapa de refluxo), 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). MAWD (Microwave Sample Preparation System, Multiwave 3000, Anton Paar). 250 mg + 6 mL de HNO ₃ + 2 mL de H ₂ O ₂ 30% (v/v). Programa de aquecimento: 1000 W até 280 °C (rampa de 10 min), 1000 W por 40 min, 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).	ICP-OES IC
CRMs: SARM 18, 19 e 20 ¹⁴	S	MAWD (MARS, CEM equipado com frascos de PTFE). 50 mg + 12 mL de H ₂ O ₂ 3 mol L ⁻¹ , o resíduo da extração foi separado por centrifugação e analisado por P-XRD. Programa de aquecimento: 150 °C por 5 min.	ICP-OES IC

CRMs: NIST 1632c e 1632d, SARM19, BCR 181, JIS M 8812 e 8813 ⁶¹	Hg	50 mg.		AMA
Carvão, coque e resíduos da combustão do carvão ¹⁸	As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn	ASTM D 6357-11 Obtenção das cinzas: combustão por via seca em forno tipo mufla. Massa de amostra suficiente para gerar 500 mg de cinzas. Programa de aquecimento: 1 h até 300 °C (rampa) + 1 h até 500 °C (rampa) + aquecimento por 2 h. Dissolução das cinzas: decomposição por via úmida em sistema aberto. 200 a 500 mg + 200 mL de água régia + 20 mL de HF. Programa de aquecimento: 130 a 150 °C até secura. Lavar o béquer com água deionizada, aquecer até a secura. Adicionar 1 mL de HNO ₃ + 20 mL de água, aquecer a 90 a 100 °C por 1 h.		ICP-OES ICP-MS GF-AAS
Carvão, coque e resíduo sólidos da combustão do carvão e o coque ¹⁷	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr e Ti	ASTM D 6349-09 Obtenção das cinzas: combustão por via seca em forno tipo mufla. Massa de amostra que não ultrapasse 6 mm de altura no cadinho. Programa de aquecimento: 1 h até 500 °C (rampa) + 2 h até 750 °C (rampa) + tempo necessário para que toda matéria carbonácea seja removida a 750 °C. Moer as cinzas até que essas passem em uma peneira de 75 µm. Aquecer no forno tipo mufla a 750 °C por 1 h. Dissolução das cinzas: a) Fusão: 100 mg + 400 mg de agente fundente em cadinho de platina. Programa de aquecimento: 1000 °C por 7 min. Após a fusão, adicionar 50 mL de HNO ₃ 5% (v/v), aquecer em uma chapa de aquecimento até dissolução do material fundido.		ICP-OES

		<p>b) Dissolução ácida: 100 mg em um frasco de policarbonato + 1 mL de H₂O₂ 30% (v/v) + 5 mL 70/30 de HCl/HF + 2 mL de HNO₃.</p> <p>Programa de Aquecimento: 100 a 130 °C por 2 h.</p> <p>Adicionar 93 mL de H₃BO₃ 1,5% e aquecer por 1 h.</p>	
Carvão ¹³	Hg	<p>ASTM D 3684-06: combustão em bomba de O₂.</p> <p>HNO₃ diluído + O₂.</p>	CVG-AAS
Carvão, coque e resíduos da combustão do carvão e coque ⁶²	S	<p>ASTM D 5016-08: tubo de combustão.</p> <p>250 mg da amostra em um forno na forma de tubo na temperatura de 1450 °C com corrente de O₂.</p>	Absorção no infravermelho

Após uma avaliação geral dos métodos empregados para a decomposição de carvão foi possível constatar que vários trabalhos demonstram a necessidade de utilização de vários ácidos minerais, tais como, HNO_3 , HCl , HF e HClO_4 , para dissolver e destruir as frações orgânicas e inorgânicas constituinte do carvão e, assim, extrair quantitativamente os elementos presentes. Dessa forma, quando somente HNO_3 foi utilizado para a lixiviação dos metais presentes no carvão, mesmo utilizando altas temperaturas e pressões para aumentar a eficiência do processo, não foram observadas recuperações quantitativas para a maioria dos elementos (Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba e Pb), com exceção do As e Se.^{11,63} Laitinen *et al.*⁶³ observaram que quando o CRM NIST 1633a foi decomposto, somente foram obtidas recuperações aceitáveis quando HF foi utilizado na decomposição, sendo que as recuperações ficaram entre 97% e 105%.⁶³ Como a matriz é constituída de silicatos, foi possível inferir que o motivo das baixas recuperações foi devido a esses elementos estarem alocados na estrutura dos silicatos, os quais não são dissolvidos em outras misturas ácidas. Assim, para uma análise quantitativa, é necessária a completa dissolução da matriz inorgânica.

Porém, outros trabalhos apontam que um excesso de HF pode ser prejudicial para a recuperação de alguns analitos como Ba e Sr, provavelmente pela formação de fluoretos de metais insolúveis. Em um estudo com os CRMs de carvão NIST 1632c e SARM 19, a adição de HF somente foi necessária para a recuperação quantitativa de Pb e V no CRM SARM 19, onde 1 mL de HF foi empregado. Para o CRM NIST 1632c tal observação é contraditória para Pb, que não apresentou recuperação quantitativa com nenhum volume de HF avaliado.⁷

Wang *et al.*²⁰ utilizaram a MAWD com HNO_3 concentrado para a decomposição de diferentes CRMs de carvão e obtiveram recuperações quantitativas para V nos CRMs NIST 1632c e BCR 180 (teor de cinzas de 7,2% e 9,2%, respectivamente). Entretanto para o CRM SARM 19 (29,6% de cinzas), as recuperações para Pb e V não foram quantitativas.²⁰ Ikävalko *et al.*⁵⁸ também observaram a necessidade de utilização de HF para a recuperação quantitativa de todos os analitos. Quando somente HNO_3 foi utilizado na decomposição, as recuperações para Cr e Pb no CRM NIST 1635 foram significativamente baixas, indicando que esses elementos estão ligados a fração inorgânica do carvão.⁵⁸

Para a determinação de elementos voláteis como As, Se, Hg e S, não houve a necessidade de utilização de HF , somente uma extração com HNO_3 mostrou ser

suficiente para a liberação quantitativa desses elementos para carvões com teor de cinzas de cerca de 7,2 a 32,4%.^{6,10,14}

Diante do exposto, e com base na composição variada de carvões de diferentes origens, aliado ao fato de que o teor de cinzas dos carvões influencia na determinação de elementos, o presente estudo se dedicou a avaliar métodos de preparo de amostras de carvão com teores de cinzas distintas, com foco nas modificações necessárias para que a MIC fornecesse recuperações quantitativas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi avaliada para o preparo de amostras de carvão com elevado teor de cinzas, para posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES. Para a otimização do método proposto foram utilizados carvões com teores de cinzas variando de 14 a 54%. Como métodos comparativos, foram utilizadas a decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo norma ASTM D 6357-11 e a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD). Os resultados obtidos para S também foram comparados com os obtidos por fluorescência no UV empregando analisador elementar. Adicionalmente, um método mais rápido empregando a MIC foi otimizado para a análise de S em carvão.

Neste capítulo são apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizados. Além disso, são descritos os procedimentos empregados para a decomposição dos carvões com elevado teor de cinzas, bem como as otimizações realizadas no sistema MIC para a recuperação quantitativa de As, Cd, Hg, Pb e S. Adicionalmente são descritas as condições operacionais utilizadas para a quantificação dos analitos.

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a decomposição de carvão por MAWD e por MIC, foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo Multiwave 3000[®], *Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com um rotor para oito frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL cada. A pressão, temperatura e potência máximas de trabalho recomendadas pelo fabricante são de 80 bar, 280 °C e 1400 W, respectivamente, as quais foram monitoradas durante o procedimento de decomposição, através dos sensores disponíveis no equipamento. Para as decomposições por MIC foi utilizado um suporte de quartzo, desenvolvido no Laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria, onde a amostra, em forma de comprimido, foi alocada. A decomposição por MAWD utilizando HF, foi feita usando um rotor com 16 frascos de PTFE com capacidade individual de 100 mL cada. A pressão, temperatura e potência máximas recomendadas pelo fabricante para esses frascos são de 40 bar, 220 °C e 1400 W, respectivamente.

Para a decomposição das amostras de carvão conforme a norma ASTM D 6349-09 e ASTM D 6357-11 foi utilizado um forno tipo mufla (modelo MR 170 E, Heraeus, Hanau, Alemanha) e um bloco digestor equipado com frascos de PTFE (modelo TE 015, Tecnal, Piracicaba, São Paulo), o qual também foi utilizado para a solubilização dos comprimidos restantes da combustão do carvão (cinzas) por MIC.

Para a avaliação da % de massa perdida pelos carvões em função da temperatura, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica, equipado com atomizador de grafite transversalmente aquecido (modelo AAS ZEE nit 60, Analytik Jena, Jena, Alemanha). Para esse estudo, os carvões foram pesados diretamente na plataforma de grafite para amostragem direta de sólidos.

As determinações de As, Cd, Hg, Pb e S foram feitas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha) equipado com nebulizador pneumático do tipo *cross-flow* (*Spectro Analytical Instruments*), câmara de nebulização de duplo passo (*Scott, Spectro Analytical Instruments*) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (*Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália*). Adicionalmente, as determinações de As, Cd e Pb foram feitas por ICP-MS e de Hg por FI-CVG-ICP-MS utilizando um espectrômetro (modelo Elan[®]DRC II, Perkin Elmer-SCIEX, Canadá), equipado com um nebulizador

concêntrico (Meinhard Associates, EUA), com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo, com 2 mm de diâmetro interno. No caso da determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS, o sistema de introdução da amostra foi retirado e foi empregado um sistema com injeção em fluxo desenvolvido no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da UFSM. As condições operacionais utilizadas para a quantificação de As, Cd, Hg, Pb e S estão mostradas na Tabela 3 e foram selecionadas de acordo com as recomendações contidas no manual do fabricante.^{64,65}

Tabela 3. Condições operacionais para as determinações de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES, As, Cd e Pb por ICP-MS e de Hg por FI-CVG-ICP-MS em carvão após decomposição.

Parâmetro	ICP-OES	ICP-MS	FI-CVG-ICP-MS
Potência	1500 W	1300 W	1300 W
Vazão de argônio principal	12 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	1 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	1 L min ⁻¹	1,02 L min ⁻¹	1,02 L min ⁻¹
Câmara de nebulização	Duplo passo	Ciclônica	-
Nebulizador	<i>Cross-flow</i>	Concêntrico	-
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>		Pt	Pt
Alça de amostragem	-	-	50 cm
Tempo de espera para aquisição do sinal	-	-	3 s
Tempo de aquisição do sinal	-	-	80 s
Analitos	Linha de emissão, nm	m/z monitorada	m/z monitorada
	As	189,042	75
	Cd	226,502	112
	Hg	184,950	-
	Pb	220,353	207
	S	180,713	-

A determinação do teor de carbono nos digeridos foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Optima 4300 DV, Perkin Elmer, EUA), equipado com nebulizador Gemcone® e com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália). Ítrio foi utilizado como padrão interno e foi adicionado às amostras e padrões na concentração de 1 mg L⁻¹. Na Tabela 4 estão mostradas as condições para a determinação de carbono nos digeridos. Com base no teor de carbono em solução e no teor de carbono original nos carvões, foi calculado o RCC.

Tabela 4. Condições operacionais para as determinações de C por ICP-OES.

Parâmetro		
Potência	1400 W	
Vazão de argônio principal	15 L min ⁻¹	
Vazão de argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹	
Vazão de argônio do nebulizador	0,7 L min ⁻¹	
Analitos	Linha de emissão, nm	
	C	193,030
	Y	371,029

Para a comparação dos resultados obtidos para S, foi utilizado um analisador elementar (Multi EA[®] 5000, Analytik Jena, Jena, Alemanha) com detector de fluorescência no UV. O procedimento foi baseado na norma ASTM D 5453-06,⁶⁶ e, para as determinações, cerca de 2 a 8 mg dos carvões foram pesados diretamente na plataforma do equipamento, a qual é inserida, por meio de um amostrador automático no tubo de combustão, para posterior determinação de S por fluorescência no UV. Na Tabela 5 estão mostradas as condições operacionais utilizadas para a determinação de S em carvão.

Tabela 5. Condições operacionais para a determinação de S em analisador elementar por fluorescência no UV.

Parâmetro	
Temperatura do tubo de combustão	1050 °C
Tempo da combustão	90 s
Vazão de O ₂ (carreador)	100 mL min ⁻¹
Vazão de O ₂ (tubo de combustão)	300 mL min ⁻¹
Vazão de Ar (carreador)	100 mL min ⁻¹

Para a determinação do pH dos digeridos foi utilizado um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Ion Meter, Metrohm, Herisau, Suíça), equipado com eletrodo de vidro combinado (Metrohm) e com sensor de temperatura.

Para avaliação do tempo de ignição e combustão do carvão no procedimento de MIC foi utilizado um cronômetro digital (HS-3V 1BR, Casio, Tokyo, Japan) com 10 ms de precisão.

Para todos os procedimentos de pesagem efetuados, foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil) com resolução de 0,0001 g, e carga máxima de 220 g. No caso da determinação de S por fluorescência no UV em analisador elementar, os procedimentos de pesagem foram feitos utilizando uma microbalança (modelo M2P, Sartorius, Alemanha) com resolução de 0,01 mg/0,1 mg e carga máxima de 41 g/210 g.

A cominuição do carvão foi realizada em gral de porcelana com o auxílio de um pistilo. Os carvões foram secos com auxílio de uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, São Paulo, Brasil). Para a preparação dos comprimidos de carvão utilizados no procedimento de MIC, foi utilizada uma prensa de aço (*Manual Hydraulic Press 15 Ton*, Specac, Inglaterra) com punção de 13 mm de diâmetro.

A avaliação dos resultados, discussão e seleção de parâmetros foi baseada em testes estatísticos. Para a comparação de médias (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) ou, quando pertinente, a análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%), seguida do teste Tukey-Kramer (teste de comparação múltipla) quando $p < 0,05$. Foi utilizado o *software* GraphPad InStat, versão 3.0, 1997 (GraphPad InStat Software, San Diego, Califórnia, EUA).

3.2. REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em coluna de troca iônica (condutividade máxima de $0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$) e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q® (modelo Milli-Q®, Millipore, Billerica, EUA), apresentando condutividade máxima de $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ácido nítrico P.A. (65%, $1,40 \text{ kg L}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido clorídrico (37%, $1,19 \text{ kg L}^{-1}$, Merck) utilizados no preparo das amostras por MAWD, por MIC e segundo as normas ASTM D 6357-11 e ASTM D 6349-09, foram bidestilados abaixo das suas temperaturas de ebulição em

sistema de destilação de quartzo (modelo duoPUR, Milestone, Sorisole, Itália). Ácido fluorídrico (40%, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA) foi utilizado sem purificação prévia.

Nitrato de amônio P.A. (Merk), foi utilizado como iniciador de combustão na forma de uma solução 6 mol L^{-1} , preparada pela dissolução do sal em água purificada. Tetraborato de lítio (Merck) foi utilizado como agente fundente no procedimento da norma ASTM D 6349-09. Uma solução de ácido bórico (Proquimios, Rio de Janeiro, Brasil) na concentração de 1,5% foi preparada a partir da dissolução do sal em água e foi utilizada para promover a evaporação do ácido fluorídrico no procedimento da norma ASTM D 6349-09. Em algumas avaliações, celulose microcristalina de grau farmacêutico (adquirida em farmácia de manipulação do comércio local) e NH_4Cl (Merck) foram misturados ao carvão para a confecção dos comprimidos no procedimento de MIC. Soluções de NaBH_4 0,02% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), NaOH 0,01% (Vetec) e HCl 10% foram utilizados para a determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS. Hidróxido de amônio (28 a 30% m/m Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Merck) e H_2O_2 (30% m/m Merck) foram utilizados para o preparo das soluções absorvedoras avaliadas no procedimento de MIC.

Para a preparação das soluções de calibração para determinação de As, Cd e Pb por ICP-OES (0 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5%) e por ICP-MS (0 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5%) foi utilizada uma solução de referência contendo 10 mg L^{-1} dos analitos em HNO_3 5% (SCP33MS, SCP Science, Quebec, Canadá). Para a preparação da curva de calibração para a determinação de Hg por ICP-OES (0 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) e por FI-CVG-ICP-MS (0 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$) foi utilizada uma solução 1000 mg L^{-1} de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck). A curva de calibração para Hg foi preparada diariamente em HNO_3 5%. Para a preparação da curva de calibração para determinação de S por ICP-OES (0 a 10 mg L^{-1}) foi utilizada uma solução 1000 mg L^{-1} de S (Spex Certiprep, Canadá). Para a preparação da curva de calibração para a determinação de S (0 a $250 \mu\text{g g}^{-1}$) empregando analisador elementar foi utilizada uma solução contendo $5000 \mu\text{g g}^{-1}$ de S em óleo mineral branco (AccuStandard, New Haven, EUA) diluída em tolueno (Tedia, Fairfiels, EUA).

Para a preparação das soluções de calibração (0 a 500 mg L^{-1}) para determinação de C por ICP-OES, foi utilizada uma solução 1000 mg L^{-1} preparada a partir de ácido cítrico P.A. (Vetec), em água. Uma solução de referência de ítrio 1000 mg L^{-1} em HNO_3 2% (Fluka, Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) foi utilizada como padrão interno na concentração final de 1 mg L^{-1} .

O plasma utilizado nos equipamentos de ICP-OES e ICP-MS foi gerado a partir de argônio com pureza de 99,998% (White Martins, Brasil), o qual também foi utilizado no analisador elementar. Oxigênio, com pureza de 99,6% (White Martins, Brasil) foi utilizado para MIC e no analisador elementar.

3.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Para a realização deste trabalho, foram obtidas amostras de carvão a partir de doações de mineradoras do estado de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, Brasil. O teor de cinzas dos carvões foi determinado e três carvões foram selecionados, dentre eles o de menor teor de cinzas, teor de cinzas intermediário e maior teor de cinzas, denominados A, B e C, respectivamente. Antes do início dos experimentos, os carvões foram moídos em gral de porcelana, secos em estufa a 80 °C por 2 h e então separados em duas porções. Uma porção (carvão original) foi somente armazenado em frascos de polietileno. Os carvões originais foram denominados A1, B1 e C1. A outra porção foi enriquecida com Cd e Hg, através da adição de uma solução padrão contendo 1000 mg L⁻¹. Após, os carvões foram agitados em agitador mecânico por 4 h para completa homogeneização e foram secos em estufa a 80 °C por 2 h e então armazenados em frasco de polietileno. Os carvões enriquecidos foram denominados A2, B2 e C2. Cabe destacar que alguns experimentos foram realizados utilizando os carvões enriquecidos com Cd e Hg (presentes em baixas concentrações nas amostras em estudo), pois um dos objetivos do trabalho era a utilização de uma única técnica de determinação, a ICP-OES para a quantificação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S. Em algumas avaliações, os carvões não enriquecidos também foram decompostos e Cd e Hg foram determinados por ICP-MS e FI-CVG-ICP-MS, respectivamente, em função das baixas concentrações.

Para avaliar a exatidão do método proposto, CRMs de carvão fornecidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST 1632c) e pelo *Council for Mineral Tehcnology - Republic of South Africa* (SARM 19 e SARM 20) foram utilizados.

3.3.1. Caracterização das amostras

Os carvões A1, B1 e C1 foram caracterizados em relação a concentração de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr e Ti, segundo o método descrito na norma ASTM D 6349-09¹⁷ que baseia-se na decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla e determinação por ICP-OES. Os carvões também foram caracterizados em relação ao teor de cinzas segundo o método descrito na norma ASTM D 3174-12.⁶⁷ O teor de umidade dos carvões foi determinado utilizando a análise gravimétrica e a concentração de C e N foi determinada através da análise elementar.

3.3.1.1. Teor de elementos majoritários segundo a norma ASTM D 6349-09

A norma ASTM D 6349-09¹⁷ foi reproduzida com o objetivo de caracterizar as amostras de carvão quanto aos teores de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr e Ti. O procedimento consistiu em preparar as cinzas dos carvões e após, proceder a dissolução em ácidos ou a fusão em forno tipo mufla. Para preparar as cinzas, os carvões foram primeiramente peneirados a 200 μm . Após, aproximadamente 5 g do carvão com menor teor de cinzas (A1) e 3 g dos carvões com maiores teores de cinzas (B1 e C1), foram pesados em cadinho de platina e então levados ao forno tipo mufla. O programa de aquecimento está mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Programa de aquecimento do forno tipo mufla para o preparo das cinzas de carvão segundo a norma ASTM D 6349-09.¹⁷

Etapa	Rampa (h)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
1	1	500	-
2	2	750	2

Após o aquecimento, os cadinhos foram retirados do forno tipo mufla e as cinzas foram moídas em gral de ágata e peneiradas a 69 μm . Após essa etapa as cinzas foram levadas novamente ao forno tipo mufla e incineradas a 750 °C por mais 1 h. Posteriormente, a dissolução das cinzas foi procedida de duas maneiras: 1)

dissolução por fusão e 2) dissolução com mistura ácida, conforme a descrição a seguir.¹⁷

- 1) Dissolução das cinzas por fusão: para esse procedimento, foram pesados, aproximadamente, 150 mg das cinzas preparadas em cadinho de platina. Foram adicionados, aproximadamente, 600 mg de agente fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), e, os cadinhos foram colocados no forno tipo mufla a 1000 °C por 7 min. Após, foram imediatamente colocados em um béquer com água para que ocorresse a solubilização. Na etapa seguinte, foram adicionados 40 mL de HNO_3 5% (v/v) para a dissolução do material fundido. As soluções foram aquecidas em chapa de aquecimento e, com o auxílio de um bastão de vidro, todo o material fundido foi solubilizado. As soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para recipientes volumétricos, ítrio foi adicionado como padrão interno e as soluções foram avolumadas a 50 mL com água ultra pura. É importante ressaltar que a norma adverte sobre perdas de S pelo método de dissolução das cinzas por fusão. A solução resultante foi analisada por ICP-OES e para isso, uma curva de calibração com ajuste de matriz foi utilizada.

- 2) Dissolução das cinzas em mistura ácida: para esse procedimento, aproximadamente 150 mg das cinzas preparadas foram pesadas em frascos de PTFE. Foi adicionado 1 mL de H_2O_2 30% e após, foram adicionados 3,5 mL de HCl 12 mol L^{-1} , 2 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 1,5 mL de HF 23 mol L^{-1} . Os frascos foram fechados e aquecidos a 130 °C por 2 h. Após essa etapa, os frascos foram abertos e 40 mL de H_3BO_3 1,5% foram adicionados, seguido de aquecimento a 130 °C, por 1 h. Por fim, as soluções foram transferidas quantitativamente para frascos volumétricos e avolumadas a 50 mL com água ultra pura.

3.3.1.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas das amostras de carvão foi determinado segundo a norma ASTM D 3174-12.⁶⁷ Nesse procedimento, uma massa de carvão de, aproximadamente 1 g foi transferida para um cadinho de platina e levado ao forno tipo mufla. O programa de aquecimento está mostrado na Tabela 7. Após, o cadinho

contendo o carvão foi retirado do forno e colocado imediatamente em um dessecador, onde permaneceu até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a massa final da cinza foi pesada.

Tabela 7. Programa de aquecimento do forno tipo mufla para determinação do teor de cinzas em carvão segundo a norma ASTM D 3174-12.⁶⁷

Etapa	Rampa (h)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
1	1	500	-
2	1	750	-

3.3.1.3. Teor de umidade

Para determinar o teor de umidade foi utilizada a técnica gravimétrica, onde aproximadamente 500 mg dos carvões foram pesados e submetidos a aquecimento na temperatura de 105 °C até peso constante. Após, os carvões foram deixados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e então, foram pesadas novamente. O procedimento foi realizado em duplicata.

3.3.1.4. Determinação de C e N – análise elementar

A concentração de C e N foi determinada nas amostras de carvão através de um analisador elementar (modelo Flash EA 1112, Thermo Electron Corporation, Alemenha). Para a determinação destes parâmetros, os carvões foram encaminhados ao Laboratório de Pesquisa em Biotransformações de Carbono e Nitrogênio (LABCEN) do Centro de Ciências Rurais da UFSM, o qual forneceu os resultados.

3.4. PROCEDIMENTO DE DESCONTAMINAÇÃO

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por, pelo menos, 24 h e enxaguados com água purificada imediatamente antes do uso.

Os frascos de quartzo utilizados no procedimento de digestão por via úmida e decomposição por MIC, bem como os suportes de quartzo, foram descontaminados com HNO₃ 14 mol L⁻¹. Para tal descontaminação, foi utilizado um programa de aquecimento no forno de micro-ondas, constituído de uma etapa de 10 min de aquecimento, a 1000 W, seguido de uma etapa de 20 min de arrefecimento. Ao término do programa, os frascos e suportes de quartzos foram enxaguados com água purificada.

Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher&Schuell, 589¹, 90 mm de diâmetro, Alemanha) utilizados na base do suporte de quartzo para a adição de iniciador no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas, foram descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) durante 24 h, lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100.

3.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

3.5.1. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo a norma ASTM D 6357-11

A fim de comparar os resultados obtidos pelos procedimentos de MAWD e MIC, a norma ASTM D 6357-11¹⁸ foi reproduzida com algumas modificações objetivando a determinação de As, Cd e Pb em amostras de carvão por ICP-OES, para a obtenção dos valores de referência. Para o preparo das cinzas, foram pesados aproximadamente 5 g do carvão A2 e 3 g dos carvões B2 e C2 em cadinhos de platina, os quais foram levados ao forno tipo mufla. Na Tabela 8 está mostrado o programa de aquecimento para o preparo das cinzas de carvão.

Tabela 8. Programa de aquecimento do forno tipo mufla para o preparo das cinzas de carvão segundo a norma ASTM D 6357-11.¹⁸

Etapa	Rampa (h)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)
1	1	300	-
2	1	500	2

Após o preparo das cinzas, foi procedida a dissolução das mesmas com uma mistura ácida. Para isso, 0,2 a 0,5 g das cinzas foram pesados em frascos de PTFE, no qual foram adicionados 20 mL de água régia e 20 mL de HF 23 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida em bloco digestor a 150 °C até a secura. Após a secura, as paredes do frasco foram lavadas com água purificada e essa solução também foi levada a secura. Então, 1 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e 20 mL de água purificada foram adicionados e aquecidos a 100 °C, por 1 h. Finalmente, a solução foi transferida para um frasco volumétrico e avolumada a 50 mL com água ultra pura. A solução resultante foi analisada por ICP-OES e ítrio foi utilizado como padrão interno (1 mg L⁻¹).

3.5.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

Para comparação dos resultados obtidos empregando o método proposto - MIC e o método descrito na norma ASTM, os carvões também foram decompostos por MAWD. Para isso, foram empregados três métodos diferentes de decomposição, os quais se diferenciam pela composição da solução utilizada, bem como pela temperatura e pressão máximas utilizadas, em função do frasco de decomposição. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 250 mg em todos os casos e o volume de solução utilizado foi de 8 mL. A Tabela 9 mostra os reagentes e volumes utilizados para a decomposição de carvão por MAWD.

Tabela 9. Métodos utilizados para a decomposição de carvão por MAWD.

Método	Volume (mL)	Reagentes	Temperatura máxima (°C)	Pressão máxima (bar)
MAWD-1	8	HNO ₃ 14 mol L ⁻¹	280	80
MAWD-2	7	HNO ₃ 14 mol L ⁻¹	220	40
	1	HF 23 mol L ⁻¹		
MAWD-3	6	HNO ₃ 14 mol L ⁻¹	220	40
	2	HF 23 mol L ⁻¹		

Para o procedimento de decomposição, os carvões foram pesados, transferidos para os frascos de quartzo ou PTFE e os reagentes foram adicionados. Os frascos foram fechados, fixados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno de micro-ondas e então foram executados os programas de aquecimento mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de carvão pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Circulação de ar
1	1400	10	40	Fan 1
2	0	-	20	Fan 2

Taxa máxima de aumento da pressão: 0,8 bar s⁻¹.

Após o arrefecimento dos frascos, a solução resultante foi transferida quantitativamente para um recipiente de polipropileno e avolumada a 25 mL com água ultra pura para posterior análise por ICP-OES. A eficiência da decomposição da MAWD e de seus métodos foi avaliada com base na determinação do RCC para cada carvão, após os diferentes procedimentos.

3.5.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Para a decomposição por MIC cerca de 100 a 1000 mg de carvão foram prensados em comprimidos de 13 mm de diâmetro. Os comprimidos foram colocados

em um suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro de 20 mm de diâmetro, onde 50 μL de uma solução de NH_4NO_3 (6 mol L^{-1}) foram adicionados. O suporte foi então alocado dentro do frasco de quartzo contendo 6 mL da solução absorvedora, sendo esse o volume mínimo recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas. Os frascos foram fechados e fixados no rotor e então foram pressurizados com 20 bar de oxigênio durante 40 s. A pressurização foi realizada através do orifício para entrada/saída dos gases, sendo que nessa etapa a válvula é mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco seja preenchido com oxigênio. Após a pressurização, os frascos foram fechados e o rotor foi colocado na cavidade do forno de micro-ondas. O programa foi selecionado para 5 min de irradiação a 1400 W (a combustão da amostra ocorre nos primeiros segundos de irradiação e o tempo restante é utilizado para que ocorra o aquecimento da solução absorvedora e refluxo da mesma dentro do frasco). Após essa etapa, os frascos permaneceram 20 min no modo de circulação de ar para resfriamento (Fan 2). Para MIC, a taxa de aumento da pressão foi modificada para 3 bar s^{-1} (permitida na versão do software v1.27-Synt), pois quando ocorre a combustão da amostra, a taxa de aumento da pressão é elevada e se o aumento da pressão é excedido, a irradiação é interrompida, podendo comprometer a combustão de todas as amostras. Na Tabela 11 está mostrado o programa de aquecimento utilizado para a combustão do carvão.

Tabela 11. Programa de aquecimento utilizado para a combustão do carvão.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Circulação de ar
1	1400	-	5	Fan 1
2	0	-	20	Fan 2

Taxa máxima de aumento da pressão: $3,0 \text{ bar s}^{-1}$; temperatura máxima: $280 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão máxima: 80 bar.

Após o resfriamento, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão interna dos frascos foi aliviada através da abertura da válvula de escape dos gases. A solução resultante foi transferida quantitativamente para um recipiente de polipropileno, avolumada a 25 mL com água e, posteriormente, analisada por ICP-OES.

3.6. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

3.6.1. Determinação da massa máxima de amostra

Para determinar a massa máxima de amostra possível de ser decomposta, foi levada em consideração a pressão máxima suportada pelo sistema, que é de 80 bar, e a disponibilidade de oxigênio dentro do frasco para que ocorra a combustão. Outro fator levado em consideração foi o teor de cinzas apresentado pelos carvões, sendo que carvões com maiores teores de cinzas (ou seja, menores teores de matéria carbonácea) possibilitam que massas superiores sejam decompostas, sem um aumento considerável de pressão no sistema. Para isso, massas crescentes de carvão foram prensadas na forma de comprimidos e a decomposição por MIC foi feita. As pressões máximas atingidas no momento da combustão foram monitoradas, bem como o aspecto da solução e do comprimido após a queima. Este estudo foi feito utilizando um tempo de aquecimento de 30 s a 1 min e com o uso de água como solução absorvedora, para evitar a solubilização do comprimido como resultado do refluxo da solução aquecida.

3.6.2. Avaliação da pressão aplicada para confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S

Para avaliar se a pressão utilizada para a confecção dos comprimidos no procedimento de MIC possui influência na liberação dos analitos no momento da combustão, comprimidos foram feitos utilizando 2, 5 e 8 ton e a recuperação dos analitos foi observada.

3.6.3. Avaliação do tempo de ignição e combustão

O tempo necessário para o início da combustão dos carvões após iniciada a irradiação e o tempo que permanecem queimando, foram determinados utilizando uma capa protetora modificada em um dos frascos de quartzo, na qual, foi aberta uma

janela para a visualização do processo. Foi utilizada a função do *software* para a checagem da potência, onde os sensores de verificação da presença da capa de proteção e posicionamento dos frascos estão inativos. Com isso, foi possível proceder a combustão sem a capa protetora e com o rotor parado. Assim, o início e a duração da combustão foram visualizados.

3.6.4. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S no procedimento de MIC

A MIC foi avaliada para o preparo de amostras de carvão para recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S. Para esse experimento os carvões foram prensados em comprimidos e como solução absorvedora foi usado 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Foram utilizados 1 disco de papel filtro e 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciadores de combustão, 20 bar de O_2 , 5 min de aquecimento (queima + refluxo da solução) e 20 min de resfriamento. Após a combustão, os comprimidos restantes, que representam a fração inorgânica dos carvões, foram recolhidos, secos em estufa, pesados e solubilizados em bloco digestor com frascos de PTFE. Para isso foram adicionados 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e os frascos foram fechados e aquecidos a 150 °C por 1 h. Após, a solução foi levada a secura e foram adicionados 5 mL de HF 23 mol L^{-1} . Então, os frascos foram novamente fechados e aquecidos a 150 °C por 1 h. Após, a solução foi levada a secura e 10 mL de H_2O e 1 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} foram adicionados. A mistura foi aquecida a 130 °C por 1 h e então a solução foi recolhida e avolumada com água a 25 mL.

A solução resultante da solubilização dos comprimidos juntamente com a solução obtida por MIC foram determinadas por ICP-OES e ICP-MS para calcular a concentração dos analitos liberados na combustão (absorvidos pela solução) e a concentração dos analitos retidos no comprimido após o procedimento de MIC. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos pelos métodos de referência.

3.6.5. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de celulose ao carvão

Celulose (300 mg) foi adicionada aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos para fornecer um teor maior de matéria orgânica buscando avaliar seu efeito sobre a liberação dos analitos no momento da combustão. As demais condições do procedimento foram mantidas inalteradas para comparação com os resultados obtidos sem o uso de celulose. Esta avaliação foi feita empregando 300 mg do carvão A2, 500 mg do carvão B2 e 1 g do carvão C2.

3.6.6. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de NH₄Cl ao carvão

NH₄Cl (300 mg) foi adicionado aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos com o objetivo de formar espécies voláteis dos analitos no momento da combustão, buscando uma melhora na liberação da fração dos analitos que ainda ficam retidas no comprimido após o procedimento de MIC. As demais condições do procedimento foram mantidas inalteradas para comparação com os resultados obtidos sem o uso de NH₄Cl. Esta avaliação foi feita empregando 300 mg do carvão A2, 500 mg do carvão B2 e 1 g do carvão C2.

3.6.7. Avaliação da solução absorvedora na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão

A solução absorvedora foi avaliada na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S. Na Tabela 12 estão apresentadas as soluções absorvedoras avaliadas.

Tabela 12. Composição e concentração molar das soluções absorvedoras avaliadas.

Solução absorvedora	Concentração de HNO₃ (mol L⁻¹)	Concentração de HCl (mol L⁻¹)	Proporção (v/v)
1	14	-	(1:0)
2	9,3	4	(2:1)
3	7	6	(1:1)
4	-	12	(0:1)

Esta avaliação foi feita empregando 300 mg do carvão A2, 500 mg do carvão B2 e 1 g do carvão C2. O volume de solução foi sempre de 6 mL e nenhum aditivo foi adicionado ao comprimido. As demais condições foram feitas conforme descrito no item 3.6.4 e o efeito das diferentes soluções absorvedoras foi avaliado.

3.6.8. Avaliação da etapa de refluxo na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão

Uma etapa de refluxo de 5 ou 15 min foi avaliada para a recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S. Para isso foi utilizada uma mistura de HNO₃:HCl (2:1) como solução absorvedora. Nessa avaliação, foi empregado 300 mg do carvão A2, 500 mg do carvão B2 e 1 g do carvão C2 e nenhum aditivo foi adicionado ao comprimido. As demais condições foram feitas conforme descrito no item 3.6.4.

3.6.9. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com a adição de NH₄Cl ao carvão e utilização de solução absorvedora composta por HNO₃ e HCl

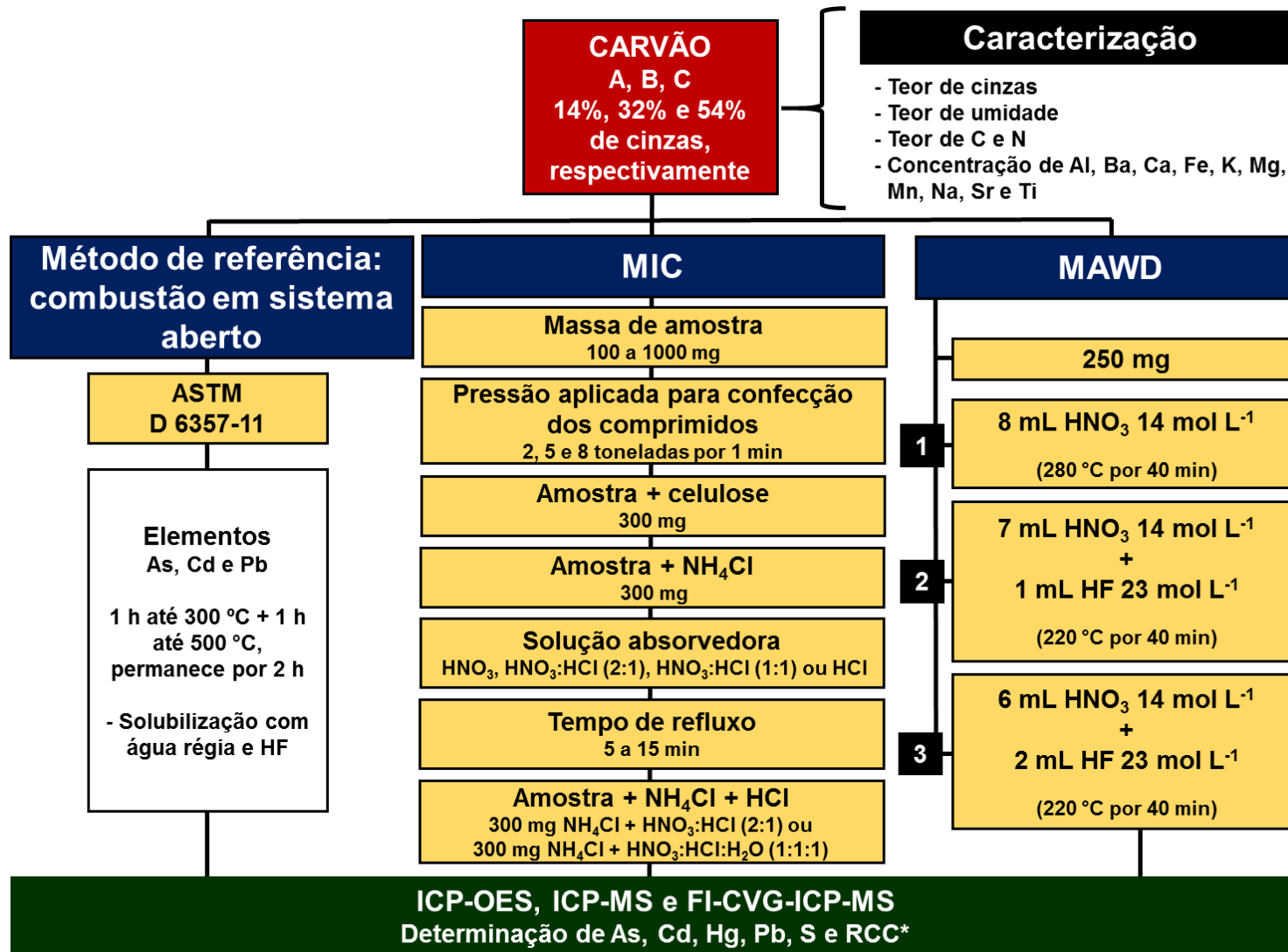
Para esse procedimento o efeito da adição de NH₄Cl ao carvão e solução absorvedora composta por HNO₃ e HCl foram avaliados em conjunto. Assim, foram adicionados 300 mg de NH₄Cl aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos

e como solução absorvedora foi utilizado: *i*) HNO₃:HCl (2:1) e *ii*) HNO₃:HCl: H₂O (1:1:1) e a recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S foi observada.

3.6.10. Otimizações da MIC para o preparo de amostras de carvão para determinação de S

Particularmente para a determinação de S, a MIC foi avaliada e otimizada. Para as otimizações foi utilizado o carvão C1, amostra com maior teor de cinzas (54%). Para tais avaliações, 250 mg foram pesados e prensados na forma de comprimidos e submetidos ao procedimento de decomposição. Inicialmente a decomposição do carvão foi feita através do procedimento de MIC utilizado como rotina, ou seja, com uma etapa de refluxo de 5 min e 20 min de resfriamento, totalizando 25 min de decomposição. Como soluções absorvedoras, foi avaliado o uso de: HNO₃ 14 mol L⁻¹, HNO₃ 2 mol L⁻¹, H₂O, H₂O₂ 5%, NH₄OH 50 mmol L⁻¹ e (NH₄)₂CO₃ 50 mmol L⁻¹. Adicionalmente, o programa de aquecimento foi avaliado como sendo de 1 min (combustão) ou 5 min (combustão + refluxo). Ainda, o tempo de espera após o programa de aquecimento foi avaliado de 0 a 20 min.

Na Figura 3 está apresentado um fluxograma que resume as condições avaliadas.



* Teor de carbono residual

Figura 3. Fluxograma resumo das condições avaliadas.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, primeiramente serão apresentados os resultados para As, Cd e Pb obtidos utilizando a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla, como método de decomposição adaptado da norma ASTM D 6357-11 e para S baseado na norma ASTM D 5453-06, empregando analisador elementar com detector de fluorescência no UV. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos pela decomposição por MAWD para o qual foi feita uma avaliação da composição da mistura ácida em função dos diferentes teores de cinzas dos carvões avaliados. Posteriormente, serão apresentados e discutidos os resultados referentes as otimizações necessárias à MIC para recuperações quantitativas dos analitos, tendo em vista os elevados teores de cinzas dos carvões em estudo. Por fim, serão apresentadas e discutidas algumas otimizações para a proposta de um método mais rápido e simples para a decomposição de carvão por MIC para posterior determinação de S por ICP-OES. A discussão e seleção de parâmetros foi baseada no uso de testes estatísticos para comparação de médias (teste t-student, com nível de confiança de 95%) ou, quando pertinente empregando análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%), seguida do teste Tukey-Kramer (teste de comparação múltipla) quando $p < 0,05$. Dessa forma, ao longo da discussão, o teste estatístico utilizado será indicado e valores que apresentarem diferença estatística significativa ($p < 0,05$) estarão marcados () para facilitar a discussão.*

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO

4.1.1. Teor de elementos majoritários segundo a norma ASTM D 6349-09

O método descrito na norma ASTM D 6349-09¹⁷ foi reproduzido com algumas modificações para a caracterização dos carvões A1, B1 e C1 com relação à concentração de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti. A decomposição foi feita por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla e o tratamento das cinzas foi feito com o uso de ácidos e aquecimento (solubilização) ou com o uso de fundentes (fusão) como detalhado no item 3.3.1.1 (*Materiais e Métodos*). Os resultados obtidos após determinação de metais e S nos digeridos por ICP-OES estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti nos carvões A1, B1 e C1, após decomposição segundo norma ASTM D 6349-09. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Elementos mg g ⁻¹	Carvão					
	A1		B1		C1	
	Solubilização	Fusão	Solubilização	Fusão	Solubilização	Fusão
Al	20,8 \pm 0,5	21,5 \pm 2,5	63,4 \pm 0,5	62,4 \pm 3,1	49,5 \pm 2,7	51,7 \pm 1,8
Ba	0,088 \pm 0,001	0,087 \pm 0,003	0,195 \pm 0,004*	0,182 \pm 0,002*	0,137 \pm 0,003	0,136 \pm 0,005
Ca	0,567 \pm 0,005*	0,696 \pm 0,015*	1,31 \pm 0,15	1,23 \pm 0,10	1,71 \pm 0,10	1,92 \pm 0,15
Fe	10,1 \pm 0,5	10,3 \pm 1,0	5,11 \pm 1,36	5,87 \pm 1,70	8,57 \pm 2,40	9,16 \pm 0,35
K	2,68 \pm 0,15*	3,44 \pm 0,25*	6,58 \pm 1,38	8,71 \pm 2,50	6,98 \pm 1,65	9,15 \pm 0,90
Mg	0,553 \pm 0,040	0,547 \pm 0,065	1,31 \pm 0,15	1,22 \pm 0,10	1,86 \pm 0,20	1,77 \pm 0,15
Mn	0,032 \pm 0,015	0,029 \pm 0,003	0,039 \pm 0,003	0,035 \pm 0,003	0,039 \pm 0,004	0,036 \pm 0,003
Na	0,545 \pm 0,105	0,385 \pm 0,115	2,31 \pm 1,10	1,41 \pm 0,05	1,15 \pm 0,20	0,839 \pm 0,900
S	1,08 \pm 0,01*	0,854 \pm 0,130*	1,12 \pm 0,01*	0,732 \pm 0,042*	1,61 \pm 0,15*	1,16 \pm 0,25*
Sr	0,017 \pm 0,001	0,015 \pm 0,003	0,069 \pm 0,007	0,061 \pm 0,004	0,044 \pm 0,004	0,043 \pm 0,003
Ti	2,77 \pm 0,30	2,74 \pm 0,25	2,42 \pm 0,66	2,77 \pm 0,90	1,84 \pm 0,50	1,92 \pm 0,15

* p < 0,05.

Em geral não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) entre os resultados obtidos empregando os dois métodos de tratamento das cinzas (solubilização e fusão) para todos os elementos, exceto para Ba no carvão B1, e para Ca e K no carvão A1 (marcados com *). Apesar da norma ser recomendada também para a determinação de S, sempre foram obtidos valores menores quando a fusão foi empregada em comparação com a solubilização, possivelmente devido às altas temperaturas atingidas na fusão (1000 °C). É importante salientar que a norma adverte sobre possíveis perdas de S no método de fusão. Contudo, também foram obtidos valores menores para S na solubilização em comparação com os valores obtidos por outros métodos de preparo discutidos mais adiante (MAWD, MIC e fluorescência no UV), indicando que as perdas de S ocorrem nos dois métodos de tratamento das cinzas (solubilização e fusão, com mais extensão na fusão), ou então, que a perda ocorreu na etapa de preparo das cinzas, onde temperaturas em torno de 750 °C foram atingidas. Acerca da composição dos carvões observou-se que todos contêm Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S e Ti como elementos majoritários.

4.1.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas dos carvões A1, B1 e C1 foi determinado segundo a norma ASTM D 3174-12,⁶⁷ como descrito no item 3.3.1.2 (*Materiais e Métodos*). A Tabela 14 mostra os teores de cinzas encontrados para os carvões A1, B1 e C1, e também inclui os teores de cinzas dos CRMs NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20 usados na avaliação da exatidão do método proposto.

Tabela 14. Teores de cinzas dos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n=2$) e CRMs.

Carvão	Teor de cinzas (%)
A1	14 \pm 1
B1	32 \pm 1
C1	54 \pm 6
NIST 1632c ^a	7,16 \pm 0,05
SARM 19 ^b	26,3
SARM 20 ^b	32,4

^a Valor informado no certificado.

^b Somatório do teor de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO e MgO, informados no certificado.

Como pode ser observado na Tabela 14, os teores de cinzas dos carvões são concordantes com o teor de cinzas relatado na literatura para carvões extraídos no sul do Brasil.¹² É importante destacar que os carvões B1 e C1 possuem um teor de cinzas considerado relativamente elevado em relação aos teores nos CRMs, comumente empregados na avaliação da exatidão de métodos analíticos. O teor elevado de cinzas pode afetar todas as etapas da sequência analítica e, diretamente, na escolha do método de preparo de amostra.

4.1.3. Teor de umidade

O teor de umidade dos carvões A1, B1 e C1 foi determinado por análise gravimétrica, como descrito no item 3.3.1.3 (*Materiais e Métodos*). Os resultados estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Teor de umidade dos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=2).

Carvão	Teor de umidade (%)
A1	0,55 \pm 0,07
B1	1,01 \pm 0,22
C1	3,88 \pm 0,38

Tendo em vista que os carvões foram secos em estufa a 80 °C por duas horas antes dos experimentos realizados, esse teor não foi considerado nos cálculos finais, expressos como mg g⁻¹ (S) e µg g⁻¹ (As, Cd, Hg e Pb), considerando o carvão seco.

4.1.4. Determinação de C e N - análise elementar

A análise elementar foi feita para a determinação de C e N com o objetivo da caracterização dos carvões. Uma vez que a eficiência dos métodos de decomposição pode ser avaliada através do teor de carbono residual dos digeridos, o conhecimento do teor de carbono original nas amostras é necessário. Os valores obtidos para C e N para os carvões A1, B1 e C1 estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Concentrações de C e N nos carvões A1, B1 e C1 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=2).

Carvão	Concentração de C (%)	Concentração de N (%)
A1	74	1,79
B1	51	0,55
C1	30	0,51

Na Tabela 16 é possível observar que o carvão A1 possui a maior concentração de C (74%), sendo esse carvão o que apresenta o menor teor de cinzas (14%). Os carvões B1 e C1 apresentam uma concentração menor de C e um teor maior de cinzas (32 e 54%, respectivamente).

4.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO

A decomposição dos carvões A, B e C foi feita utilizando três métodos. Primeiramente foi utilizada a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla, adaptada da norma ASTM D 6357-11, com o intuito de obter os valores de referência para As, Cd e Pb. A determinação de S por fluorescência no UV em analisador elementar adaptada da norma ASTM D 5453-06, foi feita para obter os valores de referência para S. A MAWD foi feita para obter a concentração de As, Cd, Hg, Pb e S, pois é o método de preparo de amostras de carvão mais reportado na literatura.^{6,7,20,53,58} Os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos pela norma ASTM D 6357-11 para As, Cd e Pb e fluorescência no UV em analisador elementar para S. Na MAWD foi avaliada a necessidade de utilização de HF e também o volume de HF necessário para a recuperação quantitativa de As, Cd, Hg, Pb e S, considerando-se que este estudo é dedicado a amostras que contém teores de cinzas elevados. Para esses experimentos foram utilizados os carvões enriquecidos com Cd e Hg (A2, B2 e C2) para que uma única técnica analítica fosse empregada na etapa de determinação. Contudo, alguns resultados foram obtidos utilizando os carvões não enriquecidos (A1, B1 e C1), com propósito específico conforme será discutido a seguir. Posteriormente a MIC foi otimizada com a avaliação de parâmetros como a massa de amostra, a pressão aplicada para confecção dos comprimidos, a solução absorvedora, o programa de aquecimento e o uso de aditivos, visando a recuperação quantitativa dos analitos.

4.2.1. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo a norma ASTM D 6357-11

Para obter os valores de referência para As, Cd e Pb, o método descrito pela norma ASTM D 6357-11 foi reproduzido, o qual se baseia na decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla. É importante ressaltar que para esse experimento foram utilizados os carvões enriquecidos com Cd. A solução resultante foi analisada por ICP-OES e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Concentrações de As Cd e Pb nos carvões A2, B2 e C2 após decomposição segundo norma ASTM D 6357-11. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A2	6,35 \pm 1,04	6,59 \pm 1,07	19,8 \pm 1,5
B2	8,03 \pm 1,32	9,24 \pm 1,03	15,8 \pm 1,9
C2	5,27 \pm 1,06	6,57 \pm 1,09	5,74 \pm 1,01

Os teores de S e Hg não foram determinados uma vez que esta norma não é recomendada para estes analitos. Além disso, perdas significativas de S foram observadas com o emprego da decomposição por combustão em sistema aberto em forno tipo mufla (norma ASTM D 6349-09) conforme discutido anteriormente (item 4.1.1). Os resultados obtidos para As, Cd e Pb foram tomados como referência para comparação com os demais métodos.

4.2.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

A MAWD foi investigada por ser um dos métodos mais reportados na literatura para a decomposição de carvão. Dessa forma, três métodos foram avaliados: *i*) MAWD-1, empregando 8 mL de HNO₃ concentrado, *ii*) MAWD-2, empregando 7 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HF concentrado e *iii*) MAWD-3, empregando 6 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de HF concentrado (item 3.5.2 *Materiais e Métodos*). Para esses experimentos foram utilizados os carvões enriquecidos com Cd e Hg. Cabe destacar que em MAWD-1 foram utilizados frascos de quartzo (temperatura e pressão limites de 280 °C e 80 bar, respectivamente) enquanto que, em MAWD-2 e MAWD-3, foram utilizados frascos de PTFE (temperatura e pressão limites de 220 °C e 40 bar, respectivamente). Os valores obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES para os carvões A2, B2 e C2 após a decomposição pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3 estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Concentrações de As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 após decomposição por via úmida pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3. Determinações por ICP-OES (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Elemento	Método de decomposição		
		MAWD-1	MAWD-2	MAWD-3
A2	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,07 \pm 0,33	6,44 \pm 0,48	5,75 \pm 1,59
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,6 \pm 1,5	10,5 \pm 1,2	12,1 \pm 1,0
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,1 \pm 0,9	10,2 \pm 1,0	10,5 \pm 0,39
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	16,1 \pm 1,2**	21,1 \pm 0,8*	22,7 \pm 1,4*
	S (mg g ⁻¹)	12,6 \pm 0,6	12,2 \pm 0,9	12,6 \pm 2,0
B2	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,21 \pm 0,75**	8,40 \pm 0,70*	8,55 \pm 0,78*
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12,0 \pm 0,7*	12,3 \pm 1,2	14,4 \pm 0,6*
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	9,09 \pm 0,73	10,5 \pm 1,8	11,7 \pm 1,1
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	11,1 \pm 0,5**	23,1 \pm 1,8*	21,9 \pm 1,3*
	S (mg g ⁻¹)	15,8 \pm 1,0	16,4 \pm 1,4	16,4 \pm 0,3
C2	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,28 \pm 0,30*	5,30 \pm 0,35*	< 5,0 ^a
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,6 \pm 1,3	10,3 \pm 0,8	11,9 \pm 1,0
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,5 \pm 1,6	10,2 \pm 1,4	11,5 \pm 0,7
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,46 \pm 1,01**	11,6 \pm 0,9*	10,3 \pm 1,0*
	S (mg g ⁻¹)	9,03 \pm 0,31	8,57 \pm 0,36	8,41 \pm 0,74

** Diferença significativa (ANOVA).

^a Limite de detecção.

Na Tabela 18 os valores com asteriscos da mesma cor apresentaram diferença estatística significativa entre si (ANOVA). Conforme pode ser observado, para o carvão A2 os resultados obtidos para As não apresentaram diferença estatística significativa entre os métodos investigados. Para o carvão B2, não se observa o mesmo, visto que o método MAWD-1 apresentou diferença estatística significativa em relação ao método MAWD-2 e MAWD-1 apresentou diferença estatística significativa em relação ao método MAWD-3, demonstrando a necessidade de utilização de HF, contudo o método MAWD-2 não apresentou diferença estatística significativa em relação ao método MAWD-3, demonstrando que a utilização de 1 mL de HF é suficiente para a determinação de As no carvão B2. Para o carvão C2 os resultados não foram conclusivos, uma vez que a concentração de As foi inferior ao LD para o método MAWD-3. Ainda assim, foi observada diferença entre MAWD-1 e MAWD-2.

Flues *et al.*⁶⁸ em estudos com solo, constataram que 20% do As presente no solo está ligado na fração residual, ou seja, ligado a silicatos. Assim, pode-se concluir que, nos carvões em estudo, uma fração do As pode estar ligada aos silicatos, o que foi demonstrado pela dependência de HF na decomposição por MAWD para liberação quantitativa do As para a solução. Também é possível inferir que o teor de cinzas dos carvões está relacionado com a necessidade de utilização de HF, pois para o carvão A2 com um teor de cinzas menor (14%) não foi observada diferença estatística significativa quando HF foi ou não utilizado, já para o carvão B2 (com teor de cinzas de 32%) foi observada diferença estatística significativa.

Para Cd e Hg não foi observada diferença estatística significativa entre os métodos de preparo para nenhum carvão. No entanto, cabe ressaltar que estes analitos na forma de (Cd^{2+} e Hg^{2+}) foram adicionados aos carvões para esses experimentos, de modo que esta forma pode não ser a original presente em carvão.

Para Pb pode ser observado que os resultados para os métodos MAWD-1 e MAWD-2 em todos os carvões apresentaram diferença estatística significativa. Foram observados valores maiores quando HF foi empregado, mostrando a necessidade de utilização de HF para a recuperação de Pb. Contudo não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os métodos MAWD-2 e MAWD-3, indicando que 1 mL foi suficiente. Devido a necessidade de utilização de HF, também pode-se inferir que o Pb esteja ligado principalmente a fração inorgânica do carvão.

Trabalhos reportados na literatura também mostraram a necessidade de utilização de HF para recuperações quantitativas de Pb em carvão.^{11,20,58,63} Wang *et al.*²⁰ também relacionaram as menores recuperações para Pb com o teor de cinzas apresentados pelos CRMs utilizados no estudo. No referido trabalho foi utilizado a MAWD com HNO_3 e recuperações aceitáveis foram obtidas quando os CRMs NIST 1632c e BCR 180 com teores de cinzas entre 7,2 e 9,2%, respectivamente, foram utilizados. Entretanto, quando o CRM SARM 19, com teor de cinzas de 29,3%, foi decomposto pelo mesmo método, a recuperação foi menor, indicando a necessidade de utilização de HF quando elementos que estão ligados a fração inorgânica são de interesse.

No que diz respeito ao teor de S nos carvões A2, B2 e C2, os resultados não apresentaram diferença estatística significativa entre os métodos de preparo (MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3). Estudos voltados para a decomposição de carvões relatam que a ocorrência de S se dá de três formas principais: i) compostos orgânicos de S ii)

sulfetos inorgânicos, principalmente FeS_2 (pirita) e *iii*) sulfatos inorgânicos (Na_2SO_4 , CaSO_4 , dentre outros). Independentemente da forma presente nos carvões em questão, os três métodos forneceram resultados concordantes entre si. Ainda, cabe destacar que a MAWD, para quaisquer das condições avaliadas, forneceu resultados cerca de 8 a 10 vezes superiores para S (Tabela 13) em relação ao uso da combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (norma ASTM D 6349-09) constatando a ressalva da própria norma, a respeito de possíveis perdas.

4.2.3. Decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla em comparação com MAWD

Com base nos resultados para os três carvões enriquecidos com Cd e Hg e nas recuperações incompletas para As e Pb, principalmente em função do teor de cinzas dos carvões, a utilização de HF para a decomposição por MAWD foi considerada necessária. Entretanto a utilização de HF vai contra os preceitos da química verde, além de ser um reagente que possui mais riscos associados a sua utilização. Ainda implica em cuidados adicionais para análise dos digeridos em função dos sistemas de introdução de amostras dos equipamentos, normalmente construídos em vidro ou quartzo. Dessa forma o método MAWD-2 (que emprega 1 mL de HF) foi escolhido, uma vez que não foi observada diferença para nenhum elemento em nenhum carvão, em relação ao método que utiliza 2 mL de HF (MAWD-3). Uma vez otimizada a composição da mistura ácida para MAWD, os valores obtidos para As, Cd e Pb pelo método MAWD-2 foram comparados com os valores obtidos pelo método descrito na norma ASTM D 6357-11, como está mostrado na Figura 4.

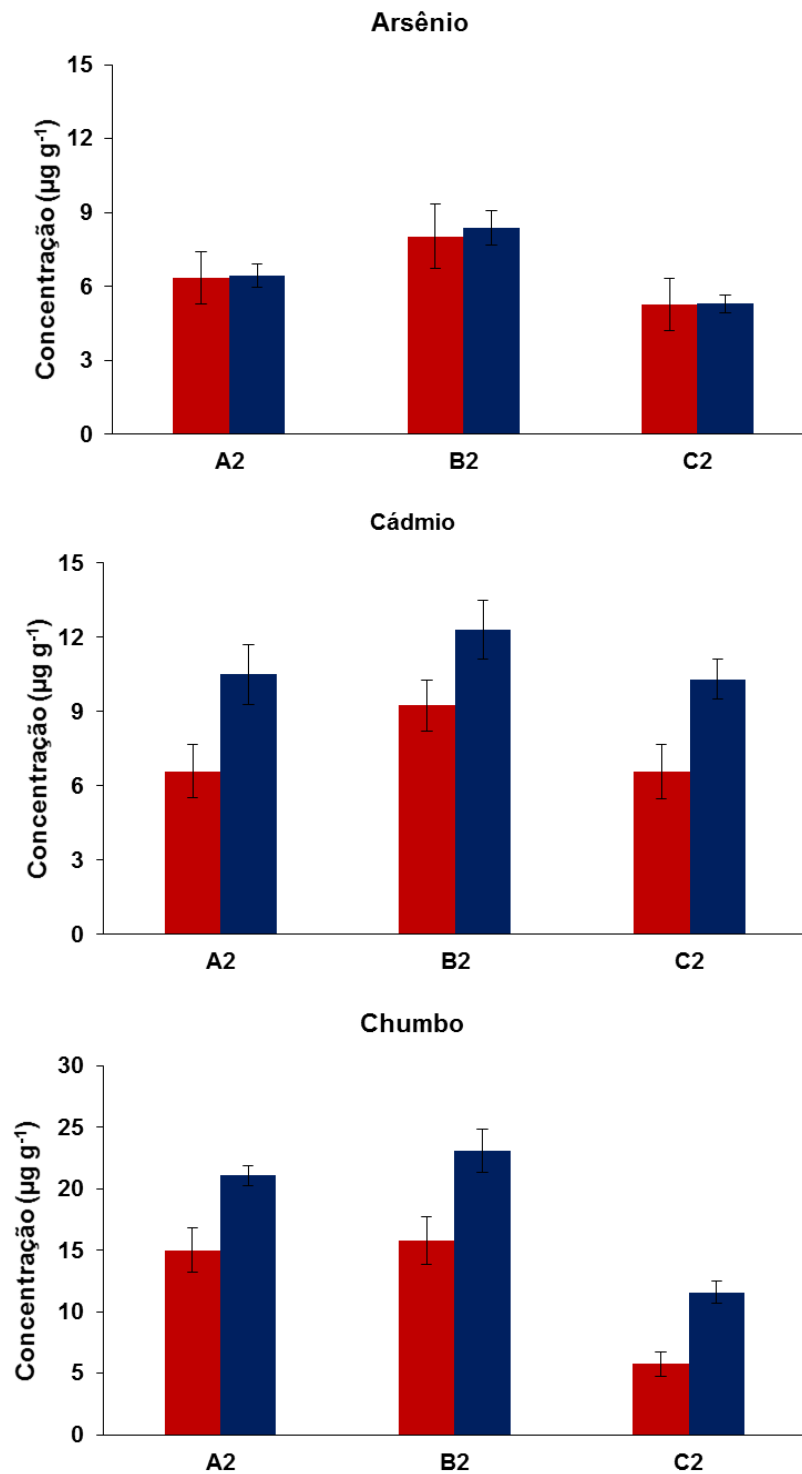


Figura 4. Resultados obtidos empregando a ASTM D 6357-11 (■) e MAWD-2 (■) para As, Cd e Pb nos carvões A2, B2 e C2. Determinações por ICP-OES, n=3.

Na Figura 4, é possível observar que para Cd e Pb os resultados apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*), para todos os carvões. Como pode ser visualizado, não foram observadas diferenças estatísticas significativas para As.

As perdas observadas para Cd e Pb podem estar relacionadas às elevadas temperaturas atingidas na decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla. Contudo, para Cd é importante considerar que os carvões foram enriquecidos. Dessa forma, a norma ASTM D 6357-11 e o método MAWD-2 foram reproduzidos para o carvão B1 (não enriquecido) para avaliar a possível perda de Cd. O método MAWD-2 foi também reproduzido para os carvões A1 e C1. Também, foi determinado Hg por FI-CVG-ICP-MS nos carvões A1, B1 e C1 não enriquecidos decompostos pelo método MAWD-2. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Concentrações de Cd e Hg nos carvões A1, B1 e C1 (sem enriquecimento com Cd e Hg) empregando a ASTM D 6357-11 e MAWD-2. Determinações de Cd por ICP-MS e de Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n=3$).

Carvão	Elemento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Método de decomposição	
		ASTM D 6357-11	MAWD-2
A1	Cd	nd	$0,323 \pm 0,026$
	Hg	nd	$0,187 \pm 0,032$
B1	Cd	$0,386 \pm 0,036$	$0,357 \pm 0,008$
	Hg	nd	$0,296 \pm 0,050$
C1	Cd	nd	$0,097 \pm 0,003$
	Hg	nd	$0,308 \pm 0,028$

nd = não determinado.

Os resultados apresentados na Tabela 19 para o carvão B1 demonstram que não ocorreram perdas de Cd pelo método descrito na norma ASTM D 6357-11 e que a perda observada anteriormente pode ter sido resultado da forma adicionada no enriquecimento dos carvões antes do preparo. Assim, pode-se admitir que o Cd ligado à estrutura do carvão, possa não ser perdido, ao contrário do Pb, como foi observado.

Por fim, a exatidão do método MAWD-2 foi avaliada utilizando dois CRMs de carvão, NIST 1632c e SARM 19. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 20. Em função das baixas concentrações de Cd e Hg, estes elementos foram determinados por ICP-MS e FI-CVG-ICP-MS, respectivamente.

Tabela 20. Concentração de As, Cd, Hg, Pb e S em CRMs de carvão após decomposição pelo método MAWD-2. Determinações por ICP-OES para As, Pb e S, por ICP-MS para Cd e por FI-CVG-ICP-MS para Hg (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

CRM	Elemento	Valor obtido	Valor certificado
NIST 1632c	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,12 \pm 1,19	6,18 \pm 0,27
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,070 \pm 0,001	0,072 \pm 0,007
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,099 \pm 0,003	0,0938 \pm 0,0037
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,98 \pm 0,58	3,79 \pm 0,07
	S (mg g^{-1})	13,7 \pm 1,2	14,6 \pm 0,5
SARM 19	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6,39 \pm 0,18	7,00 \pm 1,00
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,164 \pm 0,011	nc
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,20 \pm 0,01	0,2 ^a
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20,2 \pm 0,3	20,0 \pm 3,0
	S (mg g^{-1})	14,1 \pm 0,3	14,2-15,5 ^b

nc = não certificado.

^a Valor informado.

^b Valor certificado, faixa de concentração.

Não foram observadas diferenças estatísticas significativas (teste *t-student*) entre os valores obtidos empregando a MAWD-2 e os valores certificados para os dois CRMs, NIST 1632c e SARM 19. Os resultados demonstram que o método MAWD-2 foi adequado para a decomposição das amostras de carvão.

Devido às perdas de Pb observadas com o uso do método de preparo descrito na norma ASTM D 6357-11, além da não adequabilidade de se determinar Hg e S por este método, em função do risco de perdas por volatilização, os resultados obtidos para As, Cd, Hg e Pb pelo método MAWD-2 foram adotados como valores de referência no decorrer do trabalho e o método passará a ser denominado de MAWD, a partir desta avaliação. Para fins demonstrativos, o aspecto das soluções obtidas na decomposição de carvão utilizando o método MAWD-1, 2 e 3 pode ser visualizado na Figura 5.

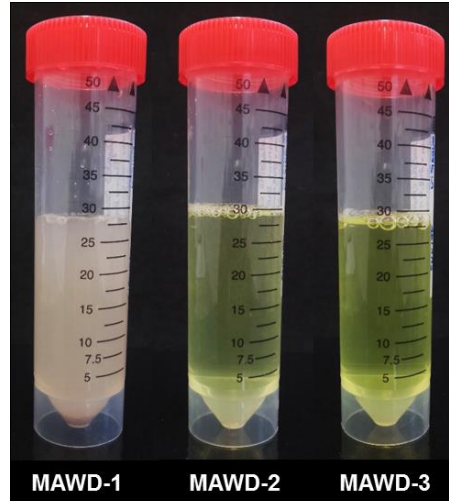


Figura 5. Aspectos das soluções obtidas após decomposição de 250 mg do carvão B1 utilizando os métodos MAWD-1 (8 mL HNO₃), MAWD-2 (7 mL HNO₃ + 1 mL HF) e MAWD-3 (6 mL HNO₃ + 2 mL HF).

Observando o aspecto das soluções obtidas na decomposição de 250 mg do carvão B1 é possível observar que o método MAWD-1, o qual utiliza somente HNO₃ para a decomposição, apresenta um resíduo no fundo do frasco devido ao material inorgânico que não foi solubilizado. Contudo, o aspecto das soluções decompostas pelo método MAWD-2 e MAWD-3 não diferem muito entre si, mas apresentam uma coloração mais amarelada em relação a solução decomposta pelo método MAWD-1, o que pode ser um indício de que o teor de carbono residual é maior nesses digeridos. Para os três métodos, a determinação do teor de carbono nos digeridos foi feita por ICP-OES e o RCC foi calculado com base no teor de C original de cada carvão. Tais resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Teor de carbono residual (RCC) determinado nos digeridos de carvão por ICP-OES após a decomposição pelos métodos MAWD-1, MAWD-2 e MAWD-3 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Teor de carbono residual (%)		
	MAWD-1	MAWD-2	MAWD-3
A1	8,90 \pm 1,88	32,4 \pm 2,5	38,2 \pm 0,9
B1	1,79 \pm 0,11	20,6 \pm 4,0	39,6 \pm 5,2
C1	3,79 \pm 0,38	29,7 \pm 3,9	29,0 \pm 6,0

Conforme os resultados na Tabela 21, é possível observar que o RCC é maior nas decomposições pelos métodos MAWD-2 e MAWD-3. Isso pode ser decorrente da necessidade de utilização de frascos de PTFE e conseqüentemente do rotor HF-100 para a decomposição utilizando HF. Quando esse rotor foi utilizado, a temperatura e a pressão foram limitadas em 210 °C e 40 bar, respectivamente. Assim, temperaturas e pressões menores foram atingidas em relação ao uso de frascos de quartzo, comparando a eficiência da decomposição para uma matriz como a do carvão. Outro fator que pode ter contribuído para o aumento do RCC foi a redução do volume de HNO₃ quando HF foi utilizado e também a diluição do HNO₃ pelo HF, diminuindo assim, o poder oxidante da solução.

Na literatura, é reportado que técnicas que utilizam plasma são afetadas pela presença de carbono. Relatos mostram que o teor de C em solução pode interferir em linhas atômicas com energia de excitação acima de 6 eV, como é o caso do As e Se, aumentando o sinal desses elementos em 23%, através de mecanismos de transferência de cargas dos íons de C.⁴⁸

Apesar da MAWD ter se mostrado adequada para a decomposição de carvão, o RCC foi elevado mesmo para massas relativamente baixas de amostra (250 mg). Além disso, é importante ressaltar os problemas associados com a utilização de HF para a decomposição e a dificuldade de determinação das soluções resultantes, principalmente pelo elevado RCC e pela presença de HF nos digeridos, que implica em diluições para que possam ser introduzidos no equipamento de quantificação, através de sistema de introdução de amostra convencional (vidro). Assim, alguns analitos não podem ser quantificados devido às baixas concentrações em solução. Desta forma, devido as limitações da decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM D 6357-11) e da MAWD para decomposição de carvões e determinação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S, a MIC foi proposta e otimizada para a decomposição de carvão com elevado teor de cinzas, uma vez que é mais adequada, pois proporciona a obtenção de digeridos mais compatíveis com as técnicas de ICP-OES e ICP-MS, devido a separação parcial do analito da matriz, o que diminui interferências e conseqüentemente os valores de LDs.

4.2.4. Determinação de S por fluorescência no UV empregando analisador elementar

Para a obtenção dos valores de referência para S, foi utilizada a fluorescência no UV em analisador elementar, baseada na combustão em tubo aquecido, segundo a norma ASTM D 5453-06.⁶⁶ Os carvões foram moídos em moinho criogênico e, aproximadamente, 5 mg foram pesados diretamente na plataforma do equipamento. Os resultados para S obtidos para os carvões A1, B1 e C1 e para o CRM SARM 19 estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Concentração de S nos carvões A1, B1 e C1 e no CRM SARM 19 obtidas por fluorescência no UV em analisador elementar (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Concentração de S (mg g ⁻¹)	
	Valor obtido	Valor de referência ou certificado
A1	13,9 \pm 1,9	12,2 \pm 0,9 ^a
B1	14,3 \pm 1,7	16,4 \pm 1,4 ^a
C1	8,36 \pm 1,17	8,57 \pm 0,36 ^a
SARM 19	12,6 \pm 1,7	14,2-15,5 ^b

^a Valor de referência (MAWD).

^b Valor certificado, faixa de concentração.

Como pode ser observado, a concentração de S encontrada no CRM SARM 19 utilizando fluorescência no UV não apresentou diferença estatística significativa (teste *t-student*) em relação ao valor certificado, demonstrando a exatidão do método. Além disso, cabe ressaltar que os resultados para os carvões A1, B1 e C1 também não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparados com os valores obtidos por MAWD. Assim, os valores encontrados para S nos carvões A1, B1 e C1 pelo analisador elementar foram usados como valores de referência para avaliar os próximos experimentos.

4.2.5. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

A MIC foi inicialmente desenvolvida para o preparo de amostras orgânicas.⁴² Nos últimos anos ganhou destaque como método de preparo de amostras diversas para posterior determinação de halogênios,^{23,69} metais^{70,71} e enxofre.²² No entanto, a utilização da MIC como método de preparo para amostras inorgânicas ainda é pouco explorada. No trabalho de Picoloto *et al.*⁷⁰ a MIC foi utilizada para promover a volatilização de As, Cd, Hg e Pb de solos, para posterior determinação por ICP-MS, ICP-OES e CVG-ICP-MS. O uso da MIC para determinação de As, Cd, Hg e Pb em carvão já é reportado na literatura, entretanto, para amostras com cerca de 6,8 a 30% de cinzas.¹⁰

No presente trabalho, inicialmente, as amostras de carvão foram decompostas por MIC e os resultados obtidos para As, Cd, Hg e Pb foram comparados com os resultados obtidos pelo método MAWD. Os resultados obtidos para S foram comparados com os resultados obtidos por fluorescência no UV. A decomposição foi feita utilizando 250 mg de carvão na forma de comprimido, 6 mL de HNO₃ concentrado como solução absorvedora e MIC com refluxo de 5 min. Após a combustão, foi observado um resíduo não digerido (cinzas) na base do suporte, para todos os carvões e tal resíduo foi mais representativo, quanto mais elevado foi o teor de cinzas do carvão. A Figura 6 mostra a fração inorgânica remanescente após a combustão para o carvão C1.



Figura 6. Imagem do frasco de quartzo com a fração remanescente na base do suporte, após a combustão de 250 mg do carvão C1.

Cabe ressaltar que esse resíduo permaneceu insolúvel, para todos os carvões, mesmo com refluxo de HNO₃ concentrado por 5 min (a temperatura atingida foi de cerca de 210 °C e a pressão foi de 80 bar). Os resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S estão mostrados na Tabela 23.

Tabela 23. Concentrações de As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 obtidas empregando MIC ou MAWD. Determinações por ICP-OES para As, Cd, Hg, Pb e S (os resultados representam a média ± desvio padrão, n=3).

Carvão	Elemento	Método de decomposição	
		MIC	MAWD ^a
A2	As (µg g ⁻¹)	5,33 ± 0,69*	6,44 ± 0,48*
	Cd (µg g ⁻¹)	8,71 ± 1,28*	10,5 ± 1,2*
	Hg (µg g ⁻¹)	9,50 ± 1,36	10,2 ± 1,0
	Pb (µg g ⁻¹)	9,52 ± 1,43*	21,1 ± 0,8*
	S (mg g ⁻¹)	12,1 ± 0,3	13,9 ± 1,9
B2	As (µg g ⁻¹)	4,95 ± 0,70*	8,40 ± 0,70*
	Cd (µg g ⁻¹)	10,2 ± 1,1*	12,3 ± 1,2*
	Hg (µg g ⁻¹)	9,24 ± 1,49	10,5 ± 1,8
	Pb (µg g ⁻¹)	6,67 ± 0,60*	23,1 ± 1,8*
	S (mg g ⁻¹)	16,1 ± 0,4	14,3 ± 1,7
C2	As (µg g ⁻¹)	1,81 ± 0,11 ^{*b}	5,30 ± 0,35*
	Cd (µg g ⁻¹)	7,44 ± 0,48*	10,3 ± 0,8*
	Hg (µg g ⁻¹)	11,4 ± 1,1	10,2 ± 1,4
	Pb (µg g ⁻¹)	1,45 ± 1,01 ^{*b}	11,6 ± 0,9*
	S (mg g ⁻¹)	8,69 ± 0,24	8,36 ± 0,39

* Diferença significativa.

^a Para S, os valores foram obtidos por fluorescência no UV em analisador elementar.

^b Valores obtidos por ICP-MS.

Os valores marcados com asterisco apresentam diferença estatística significativa (teste *t-student*). Com base na Tabela 23 é possível verificar que os valores obtidos para As, Cd e Pb nos carvões A2, B2 e C2 foram menores quando a MIC foi empregada. Para Hg e S, não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) para todos os carvões. Associando os resultados obtidos com o teor de cinzas dos carvões, pode-se observar que o teor de cinzas pode ter influenciado na liberação dos analitos. Por exemplo, para o carvão A2 com teor de cinzas de 14%

o valor obtido para As foi próximo ao valor obtido pelo método MAWD (com 83% de concordância). Quando comparando os resultados obtidos para As para os carvões B2 e C2 (teores de cinzas de 32 e 54%, respectivamente) é possível observar que a discrepância do valor obtido entre os dois métodos é maior e as concordâncias (MIC/MAWD) diminuem conforme aumenta o teor de cinzas (59% para o carvão B2 e 34% para o carvão C2). Isso demonstra que quanto maior foi o teor de cinzas dos carvões, menor foi a recuperação de As por MIC. Para Pb também foi observado que quanto maior o teor de cinzas dos carvões, menores as recuperações obtidas. Assim, para os carvões A2, B2 e C2 (14, 32 e 54% de cinzas) as recuperações foram de 45, 29 e 12% respectivamente. Assim, pode-se inferir que o As e o Pb estejam ligados à fração inorgânica do carvão, não sendo liberados na combustão, nem lixiviados na etapa de refluxo da MIC. Da mesma forma para Cd, também foram observadas recuperações menores para os carvões A2, B2 e C2 quando a MIC foi empregada. Como o Cd foi adicionado aos carvões (enriquecido) para as otimizações, pode-se supor que as cinzas influenciam no processo de combustão, dificultando assim a liberação dos analitos para a solução, mesmo que estes, como é o caso do Cd adicionado, não estejam necessariamente ligados à fração inorgânica, que permanece após a queima.

Para confirmar a hipótese de retenção dos analitos no comprimido que resta após combustão do carvão com elevado teor de cinzas, a combustão dos carvões B1 e C1 foi feita e os comprimidos foram recolhidos, separadamente da solução, e foram solubilizados com mistura ácida como descrito no item 3.6.4 (*Materiais e Métodos*). Assim, foi determinada a concentração dos analitos na solução resultante da decomposição dos carvões B1 e C1 por MIC, bem como a concentração dos analitos na solução resultante da solubilização dos comprimidos que restam da combustão. Assim, o somatório da concentração dos analitos foi feito, para comparação com o valor de referência, conforme Tabela 24. É importante ressaltar que essa avaliação não foi feita para o carvão A1, pois não restou um comprimido após a combustão, mas sim uma pequena porção inorgânica insolúvel no interior do frasco, já que o teor de cinzas deste carvão é menor. Ainda cabe ressaltar que os carvões utilizados nesta avaliação não estavam enriquecidos com Cd e Hg.

Tabela 24. Concentrações de As, Cd, Hg e Pb nos carvões B1 e C1. Soluções obtidas após MIC e cinzas remanescentes após MIC. Determinações de As e Pb por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados obtidos representam a média \pm desvio padrão, $n=3$).

Carvão	Elemento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Método de decomposição			
		MIC	Comprimidos solubilizados	Somatório MIC + comprimidos solubilizados	MAWD
B1	As	5,49 \pm 0,40	6,20 \pm 0,75	11,7 \pm 0,9	8,40 \pm 0,70
	Cd	0,081 \pm 0,021	0,284 \pm 0,029	0,365 \pm 0,036	0,357 \pm 0,008
	Hg	0,337 \pm 0,065	< 0,004 ^a	0,337 \pm 0,065	0,296 \pm 0,050
	Pb	5,96 \pm 1,36	22,8 \pm 6,3	28,8 \pm 6,4	23,1 \pm 1,8
C1	As	1,03 \pm 1,08	4,75 \pm 0,56	5,75 \pm 1,22	5,30 \pm 0,35
	Cd	0,052 \pm 0,003	0,039 \pm 0,004	0,091 \pm 0,005	0,097 \pm 0,003
	Hg	0,339 \pm 0,016	< 0,004 ^a	0,339 \pm 0,016	0,308 \pm 0,028
	Pb	1,02 \pm 0,08	7,16 \pm 0,93	8,18 \pm 0,93	11,6 \pm 0,9

^a Limite de detecção.

De maneira geral, pode-se observar que as concentrações remanescentes nos comprimidos foram elevadas e, em alguns casos, representaram a maior fração do analito. O valor encontrado pelo somatório das concentrações, na maior parte dos casos, não apresenta diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparado com a MAWD. Com a solubilização dos comprimidos também foi possível confirmar que As, Cd e Pb, ficam retidos na fração inorgânica do carvão no procedimento de MIC e que otimizações são necessárias para a obtenção de recuperações quantitativas de todos os analitos para carvões com elevado teor de cinzas.

Ainda, a fim de avaliar a interferência das cinzas na combustão do carvão, teores crescentes de sílica foram adicionados aos CRMs NIST 1632c e SARM 19 e a recuperação dos analitos foi observada. Para o experimento, foram pesados, aproximadamente, 250 mg dos CRMs e foram adicionados 100 e 200 mg de sílica na etapa de confecção dos comprimidos. O procedimento de MIC foi realizado com HNO₃ concentrado como solução absorvedora e 5 min de refluxo. As recuperações obtidas foram comparadas com os valores certificados para os CRMs e estão mostradas na

Figura 7. Também, para comparação, estão apresentadas as recuperações obtidas com a decomposição de 250 mg dos CRMs sem a adição de sílica.

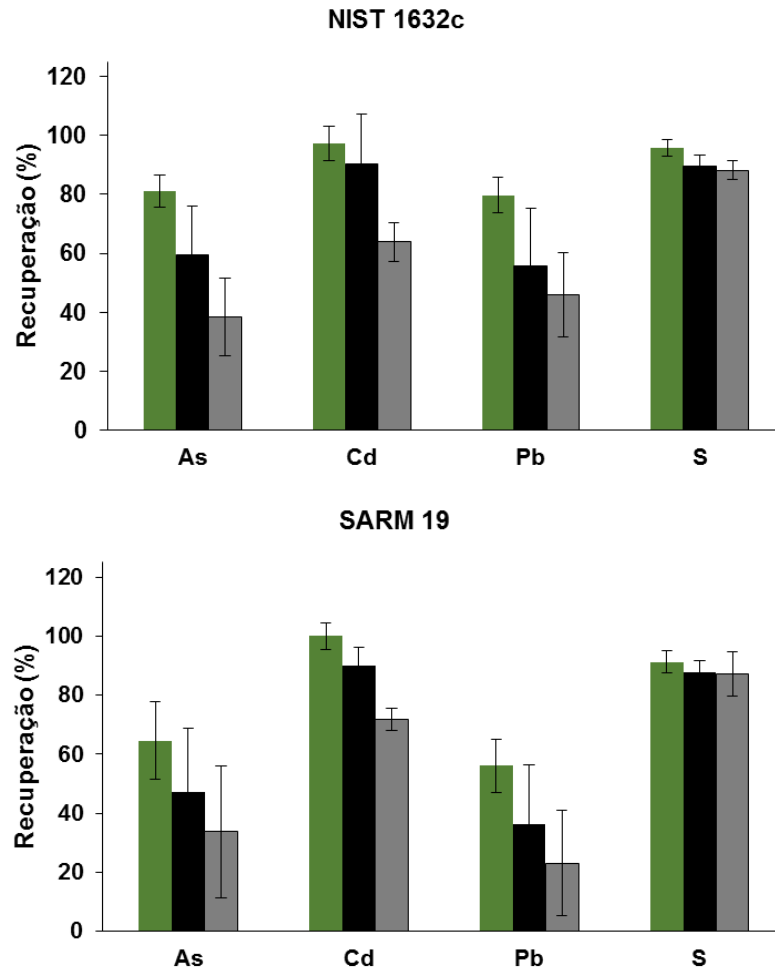


Figura 7. Recuperações para As, Cd, Pb e S nos CRMs NIST 1632c e SARM 19 obtidas empregando MIC (■), MIC com 100 mg de sílica (■) e MIC com 200 mg de sílica (■) misturados aos CRMs. Determinações de As, Cd e Pb por ICP-MS e de S por ICP-OES, n=3.

Com base na Figura 7, pode-se verificar que os valores obtidos para As e Pb foram menores que os valores certificados para a decomposição por MIC. Para S e Cd não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) entre os valores obtidos por MIC e os valores certificados. Também pode-se observar que quanto maior o teor de sílica adicionado aos CRMs, piores foram as recuperações para As, Cd, Pb e S, indicando que as cinzas prejudicam a combustão, possivelmente por um efeito de resfriamento decorrente do elevado teor de material inorgânico.

Com base nestas observações, o presente trabalho objetivou a otimização de parâmetros relacionados com a MIC para o preparo de amostras de carvão com elevado teor de cinzas (14 a 54%) para a posterior determinação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES.

4.3. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS RELACIONADOS AO PROCEDIMENTO DE COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

Os parâmetros otimizados estão relacionados a aspectos da MIC, como a massa máxima de amostra possível de ser decomposta, a pressão utilizada na confecção dos comprimidos, a utilização de aditivos para aumentar a recuperação dos analitos, a avaliação da necessidade de uma etapa de refluxo, bem como o tempo desta etapa, e a avaliação da composição e da concentração da solução absorvedora. As amostras utilizadas foram as enriquecidas com Cd e Hg para viabilizar a determinação de todos os analitos por ICP-OES, inclusive S.

4.3.1. Determinação da massa máxima de amostra

Na busca de LDs cada vez mais baixos, a massa máxima de amostra possível de ser decomposta no procedimento de MIC foi avaliada para os carvões A2, B2 e C2. Esta foi avaliada em função da pressão máxima atingida no momento da combustão. Para isso, comprimidos de 100 mg a 1000 mg foram confeccionados. Para o estudo foi fixada a pressão inicial de oxigênio em 20 bar e a pressão máxima atingida pelo sistema no momento da combustão foi registrada. Como solução absorvedora foram utilizados 6 mL de H₂O e a irradiação com micro-ondas (1400 W) ocorreu durante 60 s. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8.

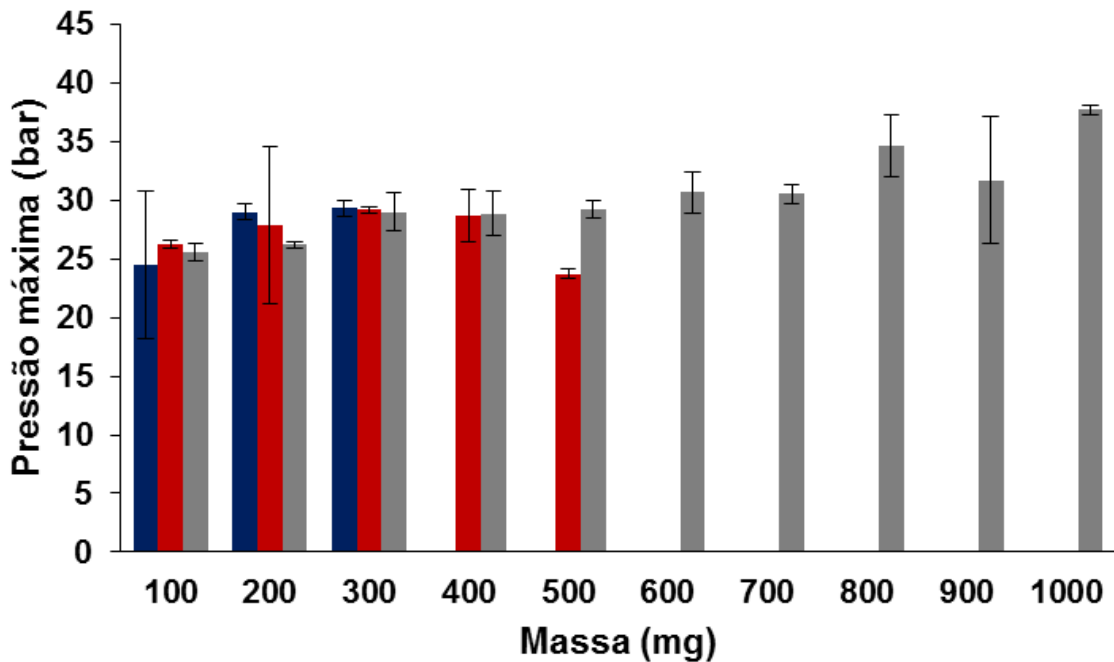


Figura 8. Pressões máximas atingidas durante a combustão em função da massa de amostra para os carvões A2 (■), B2 (■) e C2 (■), n=2.

É possível observar na Figura 8 que os carvões A2, B2 e C2 possuem diferentes comportamentos de combustão, isso devido principalmente aos diferentes teores de carbono (74, 51 e 30%, respectivamente para os carvões A2, B2 e C2).

Também é possível observar que a massa máxima avaliada para o carvão A2 foi de 300 mg, que resulta em uma pressão máxima de 29,3 bar. Contudo quando 400 mg do carvão A2 foram submetidos ao procedimento de MIC, a pressão máxima atingida pelo sistema foi de 39,2 bar. Porém, a combustão foi violenta e as chamas decorrentes da combustão do carvão atingiram a tampa de PTFE, danificando-a. Na Figura 9 está mostrado o resultado da combustão de 400 mg do carvão A2.



Figura 9. Aspecto do frasco e da tampa para combustão de 400 mg do carvão A2.

Dessa forma, 300 mg foi definido como a massa máxima possível de ser decomposta para o carvão A2 no procedimento de MIC. Essa massa foi utilizada nos próximos experimentos. Como a amostra A2 possui 14% de cinzas, não restou um comprimido da fração inorgânica após a combustão da amostra. Estudos para determinar a % de massa perdida em função da temperatura foram feitos na tentativa de conhecer o perfil de perda de material volátil. Para tal, massas de cerca de 2 mg foram pesados em plataformas de grafite para amostragem de sólidos em um equipamento para GF-AAS. Um programa de aquecimento constituído das seguintes etapas *i)* secagem a 130 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C s⁻¹, sem tempo de permanência, *ii)* pirólise, com incremento de temperatura de 100 °C por ciclo, variando de 200 a 1100 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C s⁻¹ e 40 s de permanência e *iii)* etapa de limpeza a 2500 °C, com taxa de aquecimento de 500 °C s⁻¹ e 5 s de permanência. Os resultados da perda de massa em função da temperatura para os carvões A2, B2 e C2 estão mostrados na Figura 10.

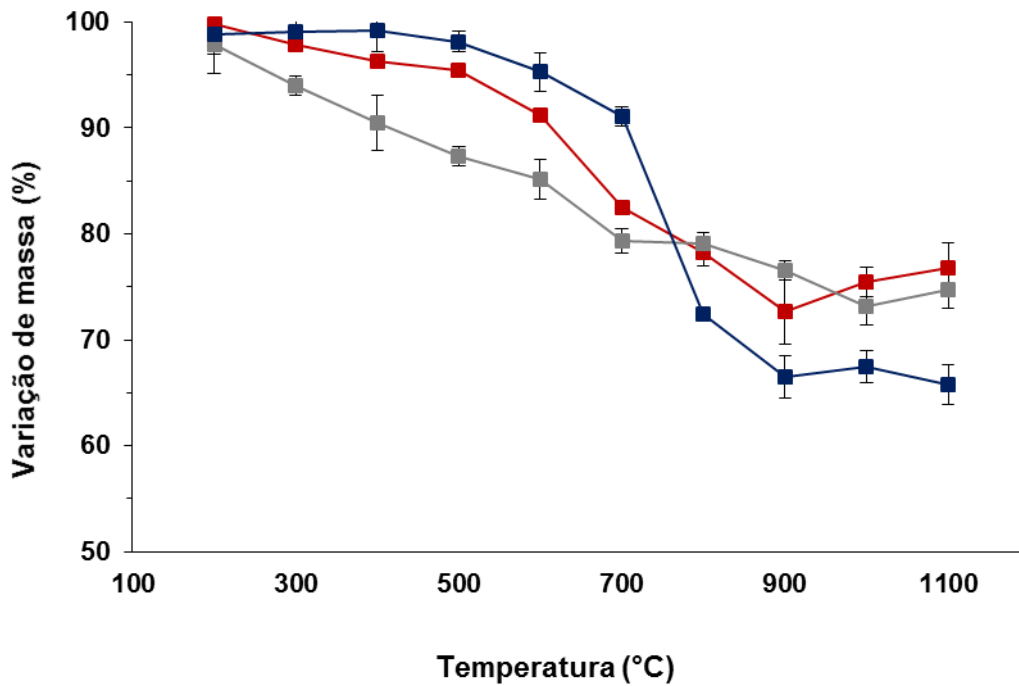


Figura 10. Perfil da variação de massa em função da temperatura para os carvões A2 (■), B2 (■) e C2 (■).

É possível observar que o carvão A2 perdeu 20% da sua massa na temperatura de 700 °C para 800 °C e que a perda de massa dos carvões B2 e C2 não foi tão brusca, em nenhuma temperatura. Isso pode justificar a combustão violenta e o aumento de pressão observados na combustão de 400 mg do carvão A2, os quais não foram observados para a combustão dos carvões B2 e C2. Ainda, esta avaliação mostrou que há diferenças de volatilidade na fração orgânica dos carvões.

Para os carvões B2 e C2, massas maiores puderam ser queimadas (Figura 8). É possível observar que foi possível decompor por MIC 500 mg do carvão B2 e a pressão máxima atingida no sistema foi de 23,7 bar. Quando 600 mg do carvão B2 foram submetidos a combustão, essa não ocorreu e o comprimido permaneceu intacto. Na Figura 11 é possível observar os comprimidos restantes da combustão de 100, 500 e 600 mg do carvão B2. Assim, 500 mg foi definida como a massa máxima do carvão B2 possível de ser decomposta por MIC, pois com o aumento da massa, o comprimido não sofreu combustão.



Figura 11. Imagem do resíduo remanescente após a combustão de 100, 500 e 600 mg do carvão B2.

Para o carvão C2 é possível observar na Figura 8 que foi possível a combustão de 1000 mg de amostra e que a pressão máxima atingida no sistema foi de 37,7 bar. Assim, para os próximos experimentos, foram utilizados 1000 mg do carvão C2. Na Figura 12 (a) é possível observar um comprimido de 1000 mg do carvão C2 antes da combustão e na Figura 12 (b) é possível observar os comprimidos de 100 mg até 1100 mg do carvão C2 após a combustão, restando somente a fração inorgânica do carvão.



Figura 12. Imagem para (a) comprimido de 1000 mg do carvão C2 antes da combustão e (b) comprimidos de 100 a 1100 mg do carvão C2 após a combustão.

É importante ressaltar que a massa dos comprimidos restante após a combustão é concordante com o teor de cinzas dos carvões. Assim, a massa dos comprimidos do carvão B2 após a combustão de 500 mg é de aproximadamente 160 mg e do carvão C2, após a combustão de 1000 mg, é de aproximadamente 540 mg.

Em termos gerais, os principais fatores que foram levados em consideração para definir a massa máxima de cada carvão possível de ser decomposta por MIC foram a espontaneidade da reação, as pressões atingidas pelo sistema no momento da combustão e os diferentes teores de cinzas presentes nos carvões. Assim, carvões com maiores teores de cinzas, possibilitam que uma massa maior seja decomposta, sem um aumento considerável de pressão no sistema. Portanto as massas de carvão

que foram utilizadas nos próximos experimentos foram de 300 mg para o carvão A2, 500 mg para o carvão B2 e 1000 mg para o carvão C2.

4.3.2. Influência da massa de amostra na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S empregando MIC

As recuperações dos analitos foram avaliadas em relação ao aumento da massa dos carvões A2, B2 e C2. Para esse experimento foram confeccionados comprimidos de 250 mg dos carvões A2, B2 e C2 e comprimidos da massa máxima dos carvões A2, B2 e C2 (300 mg, 500 mg e 1000 mg, respectivamente). Na Figura 13 estão mostradas as recuperações para As, Cd, Hg, Pb e S em comparação com os valores de referência (MAWD para As, Cd, Hg e Pb e fluorescência no UV para S) para a decomposição dos carvões por MIC.

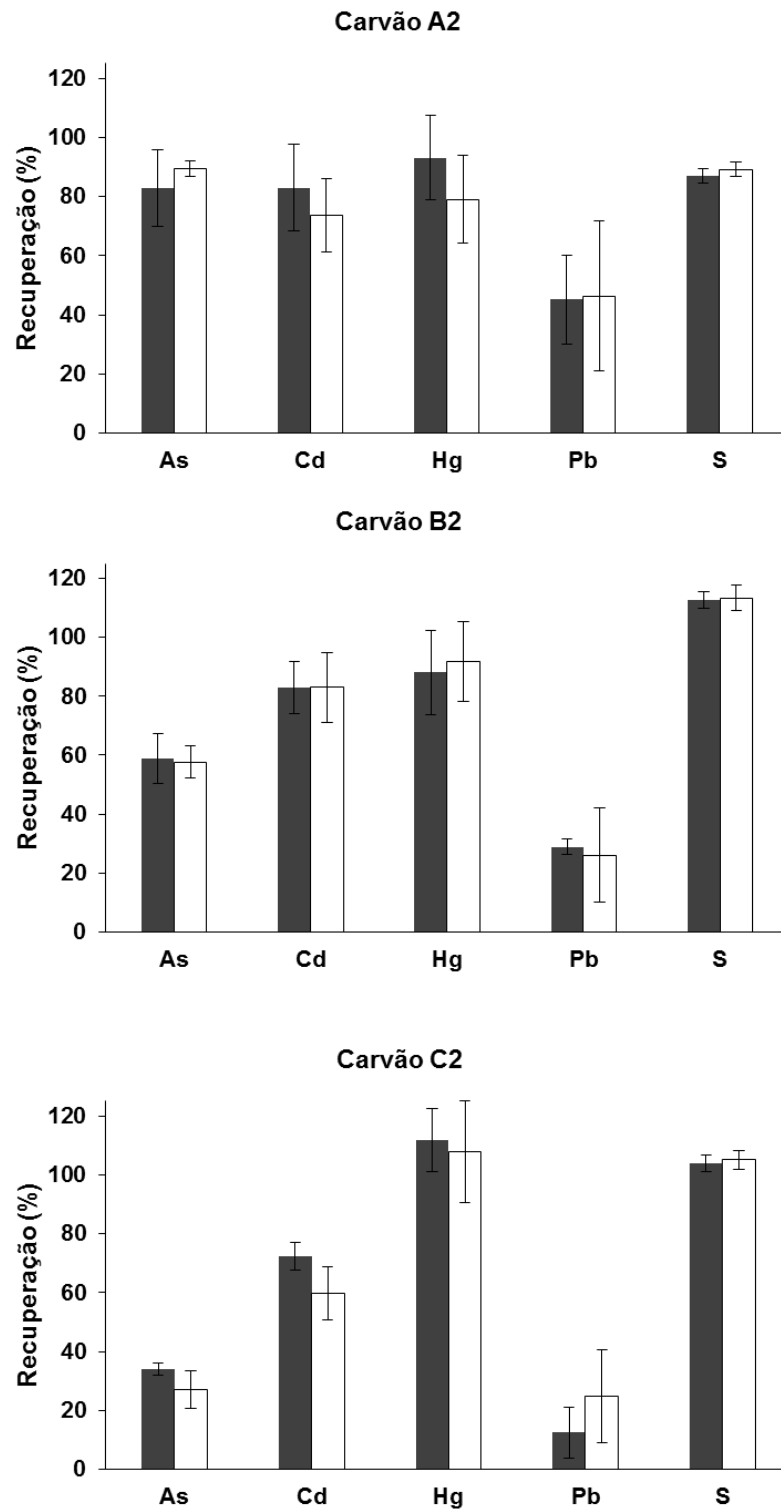


Figura 13. Recuperação para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 usando: 250 mg (■) e a massa máxima possível para carvões (□) (300 mg para o carvão A2, 500 mg para o carvão B2 e 1000 mg para o carvão C2). Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 13, em geral, os desvios aumentaram com o aumento da massa dos carvões e as recuperações para As, Cd e Pb diminuíram com o aumento do teor de cinza dos carvões. As recuperações para Hg e S foram quantitativas em relação aos valores de referência (MAWD e fluorescência no UV, respectivamente), uma vez que os valores obtidos não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*).

4.3.3. Avaliação da pressão aplicada para confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S

Nesse experimento, foi avaliado se a pressão utilizada na confecção dos comprimidos influencia na liberação dos analitos na combustão. Para esse experimento foi utilizado o carvão C2 (carvão com maior teor de cinzas, 54%, ou seja, que gera a maior fração inorgânica após a queima). Aproximadamente 1000 mg de carvão foram prensados na forma de comprimidos utilizando 2, 5 e 8 ton (item 3.6.2 *Materiais e Métodos*). As recuperações para As, Cd, Hg e Pb no carvão C2 utilizando diferentes pressões na confecção dos comprimidos estão mostradas na Figura 14.

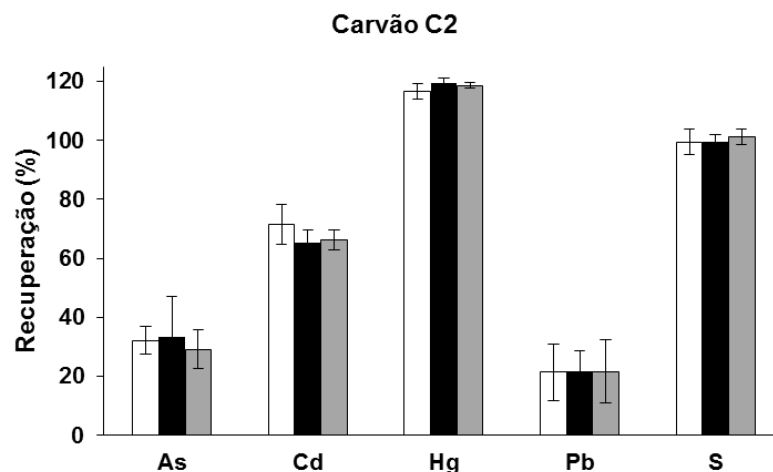


Figura 14. Influência da pressão aplicada na confecção dos comprimidos na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S para o carvão C2, utilizando: 2 ton (□), 5 ton (■) e 8 ton (▒) no procedimento de MIC. Determinações por ICP-OES, n=2.

Como pode ser observado na Figura 14, a pressão utilizada na confecção dos comprimidos não influenciou na liberação dos analitos no momento da combustão uma vez que os resultados obtidos utilizando as três pressões para a compactação dos comprimidos não apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA). Então, a pressão de 2 ton foi escolhida para a confecção dos comprimidos utilizados nos próximos experimentos, pois possibilita maior segurança e menor desgaste da prensa hidráulica.

4.3.4. Avaliação do tempo de ignição e combustão

Foi avaliado o tempo necessário para o início da combustão dos carvões após iniciada a irradiação com micro-ondas (1400 W), bem como o tempo que a matéria orgânica permanece queimando. Esse é um aspecto importante a ser considerado com relação a seleção do tempo do programa de decomposição. Os tempos de ignição e combustão, assim como a pressão máxima atingida no sistema para os carvões A1, B1 e C1 estão mostrados na Tabela 25.

Tabela 25. Tempo de ignição, combustão e pressão máxima atingida para os carvões A1, B1 e C1 empregando MIC (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n=3$)^a.

Carvão	Massa de carvão (mg)	Tempo de ignição (s)	Tempo de combustão (s)	Pressão máxima (bar)
A1	247 \pm 2	4	40 \pm 9	29,4 \pm 0,5
B1	253 \pm 6	5	53 \pm 16	27,7 \pm 0,1
C1	248 \pm 2	2	60 \pm 10	26,7 \pm 0,7

^a Pressão de O₂ inicial = 20 bar e solução absorvedora 6 mL de H₂O.

Como pode ser observado na Tabela 25, para amostras com alto teor de cinzas (carvão C1), a combustão completa da fração orgânica requer um longo tempo, em torno de 60 s.

4.3.5. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de celulose ao carvão

Celulose foi adicionada aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos com o intuito de fornecer um teor maior de matéria orgânica e assim, facilitar a volatilização dos analitos do carvão. Na literatura foi relatada a utilização dessa estratégia para amostras de solo para a determinação de Hg⁷² e de As, Cd e Pb.⁷⁰ No trabalho de Mello *et al.*⁷³ com amostras de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (WEEE) e determinação de As, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, e Zn, a celulose microcristalina foi usada como um auxiliar da combustão para que maiores massas de amostras pudessem ser decompostas, melhorando assim os LDs. Como essas amostras possuem retardantes de chama, massas maiores que 300 mg não eram completamente decompostas no procedimento de MIC. Com a adição de 200 mg de celulose microcristalina foi possível a combustão de 400 mg de amostra, com o sistema operando em condições seguras de pressão (a pressão máxima atingida no momento da combustão foi de 50 bar).

Dessa forma, no presente trabalho, 300 mg de celulose foram adicionados aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos (item 3.6.5 *Materiais e Métodos*). As recuperações para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 estão mostradas na Figura 15 e são comparados com os valores de referência (MAWD para As, Cd, Hg e Pb e fluorescência no UV para S).

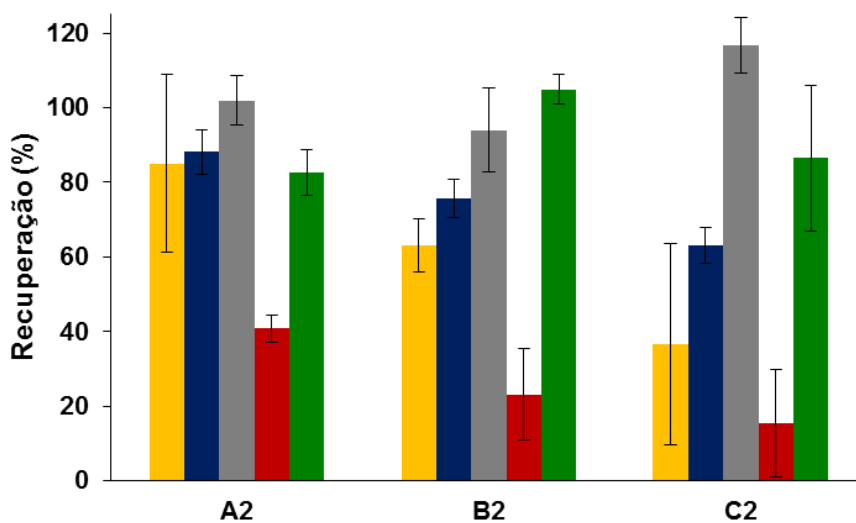


Figura 15. Recuperações para As (■), Cd (■), Hg (■), Pb (■) e S (■) obtidas empregando MIC para os carvões A2, B2 e C2 com adição de celulose (300 mg). Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser verificado na Figura 15, com a adição de celulose aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos, a recuperação de As e Cd no carvão A2 foi quantitativa e os resultados não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparados com os valores de referência (MAWD). O RSD para As, entretanto foi elevado. Para os carvões B2 e C2, os resultados para As e Cd não foram satisfatórios, possivelmente em função do teor de cinzas mais elevado. Para Hg e S, não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) entre os valores obtidos por MIC com o uso de celulose e os valores de referência (MAWD para Hg e fluorescência no UV para S). Para Pb, os resultados obtidos por MIC com adição de celulose, para os três carvões, independente do teor de cinzas, não foram satisfatórios e as recuperações foram incompletas. Adicionalmente, com a adição de 300 mg de celulose observou-se que a pressão máxima atingida na combustão foi de 34,5 bar, não sendo considerado um incremento significativo em relação a combustão dos carvões sem a adição de celulose.

Em trabalhos anteriores com solo para a determinação de Hg, foi verificado que com 300 mg de amostra, a massa ideal de celulose adicionada foi na proporção (1:1) (amostra:celulose). Contudo, quando altas massas de amostras (400 a 500 mg) foram utilizadas, mesmo utilizando 500 mg de celulose, as recuperações para Hg foram inferiores a 80%.⁷² Em outro trabalho, foram observadas recuperações abaixo de 60% para As, Cd, Hg e Pb quando altas massas de solo foram utilizadas (400 a 500 mg), mesmo utilizando 500 mg de celulose. Assim, nesse caso os autores estabeleceram como condição ideal, a massa de 300 mg de solo e 300 mg de celulose.⁷⁰

No presente trabalho, não foram observadas melhoras na recuperação dos analitos em relação a MIC sem o uso de celulose (Figura 13, item 4.3.2) e não foram obtidas recuperações quantitativas para As, Cd e Pb nos carvões B2 e C2. No carvão A2, onde a condição 300 mg de amostra + 300 mg de celulose foi satisfeita, foram obtidas recuperações quantitativas para As e Cd. Ainda, observou-se que quanto maior o teor de cinzas, menor foi o efeito de melhora da recuperação com adição de celulose. Para os carvões B2 e C2, a condição (1:1, celulose:amostra) não pode ser realizada, uma vez que a massa de 500 mg do carvão B2 e 1000 mg do carvão C2 exigiriam massas elevadas de celulose, o que acarretaria em pressões elevadas. Assim, outras alternativas para se obter recuperações quantitativas de todos os analitos por MIC foram investigadas.

4.3.6. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com adição de NH₄Cl ao carvão

Cloreto de amônio (NH₄Cl) foi adicionado aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos com o objetivo de formar espécies voláteis dos analitos durante a combustão e assim, facilitar a liberação dos analitos que ficam retidos no comprimido (fração inorgânica do carvão) e/ou evitar a formação de óxidos na superfície do suporte de quartzo. É conhecido que AsCl₃ e PbCl₄ são voláteis na temperatura de 130 °C e 50 °C, respectivamente.³⁰ No trabalho de Mello *et al.*⁷³ com amostras de WEEE, foi observado que quando o CRM ERM EC680k foi decomposto pelo método de MIC otimizado, não foram observadas boas recuperações para Cr, a qual ficou em torno de 50%. O motivo apresentado foi a forma como o Cr está presente no CRM, principalmente na forma de Cr₂O₃. Assim, a adição de NH₄Cl na confecção dos comprimidos foi otimizada na proporção (1:1, CRM:NH₄Cl). O uso desse aditivo resultou em 94% de concordância dos resultados com o valor certificado.

Assim, 300 mg de NH₄Cl foram adicionados aos carvões A2, B2 e C2 na etapa de confecção dos comprimidos e como solução absorvedora foram usados 6 mL de HNO₃ concentrado (item 3.6.6 *Materiais e Métodos*). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 16.

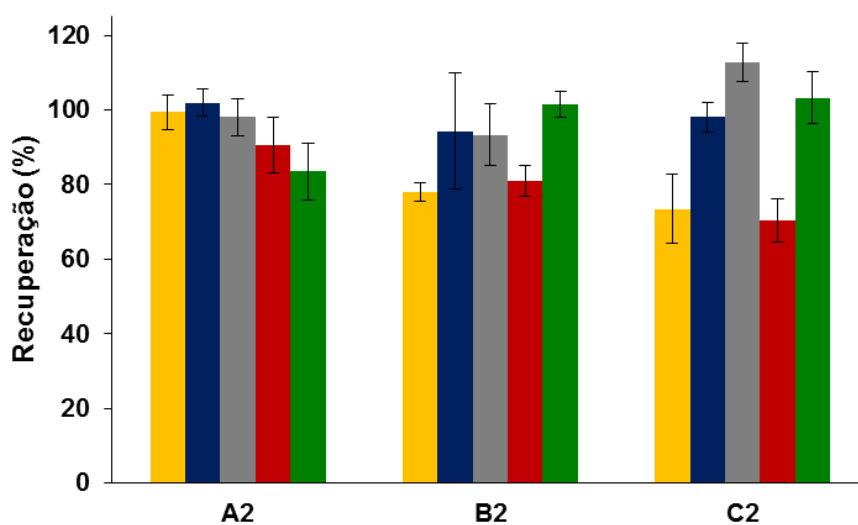


Figura 16. Recuperações para As (■), Cd (■), Hg (■), Pb (■) e S (■) obtidos empregando MIC para os carvões A2, B2 e C2 com adição de NH₄Cl (300 mg). Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 16 a recuperação de As aumentou quando NH_4Cl foi adicionado, em relação a adição de celulose. Contudo para os carvões B2 e C2 os resultados apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) em comparação com os resultados obtidos por MAWD. As recuperações para Pb também aumentaram para os três carvões quando NH_4Cl foi adicionado em relação a adição de celulose. Porém, os resultados para os carvões A2, B2 e C2 ainda apresentaram diferença estatística significativa em relação aos valores obtidos por MAWD. Para Cd, Hg e S, não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os valores obtidos por MIC com adição de NH_4Cl e os valores de referência.

Como as recuperações foram melhores quando NH_4Cl foi adicionado, pode-se concluir que este pode estar influenciando a liberação dos analitos da fração inorgânica do carvão, pela formação de espécies voláteis dos analitos ou evitando a formação de óxidos desses elementos.

4.3.7. Avaliação da solução absorvedora na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão

Na decomposição por MIC, a solução absorvedora deve ser adequada para a absorção e solubilização dos analitos presentes na fase gasosa. Na literatura é relatada a utilização de soluções alcalinas e até mesmo água quando os elementos de interesse são os halogênios.^{23,69} Também é relatado a utilização de soluções ácidas compostas de HNO_3 puro ou de misturas com HCl, concentrados ou diluídos para metais e metalóides.⁷³

Assim, para esse trabalho, foram avaliadas quatro soluções absorvedoras para a recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S, sendo elas: *i*) HNO_3 concentrado; *ii*) HNO_3 concentrado:HCl concentrado (2:1), *iii*) HNO_3 concentrado:HCl concentrado (1:1) e *iv*) HCl concentrado. Nessa avaliação, o volume da solução absorvedora foi sempre de 6 mL e nenhum aditivo foi adicionado ao comprimido (item 3.6.7 *Materiais e Métodos*).

A adição de HCl objetivou a solubilização de espécies que poderiam estar formando óxidos após a combustão e ficando aderidas no suporte e/ou nas paredes internas do frasco, como também, auxiliando na lixiviação de uma possível fração dos analitos que permanecem no comprimido após a combustão. Nessas hipóteses, o HCl

atua principalmente após a combustão, na etapa de refluxo da solução absorvedora, possivelmente de maneira diferente daquela quando está misturado à amostra no comprimido, portanto, presente durante a combustão. Os resultados obtidos para a recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 em relação aos valores de referência, com o emprego das soluções absorvedoras *i)*, *ii)*, *iii)* e *iv)* estão mostrados na Figura 17.

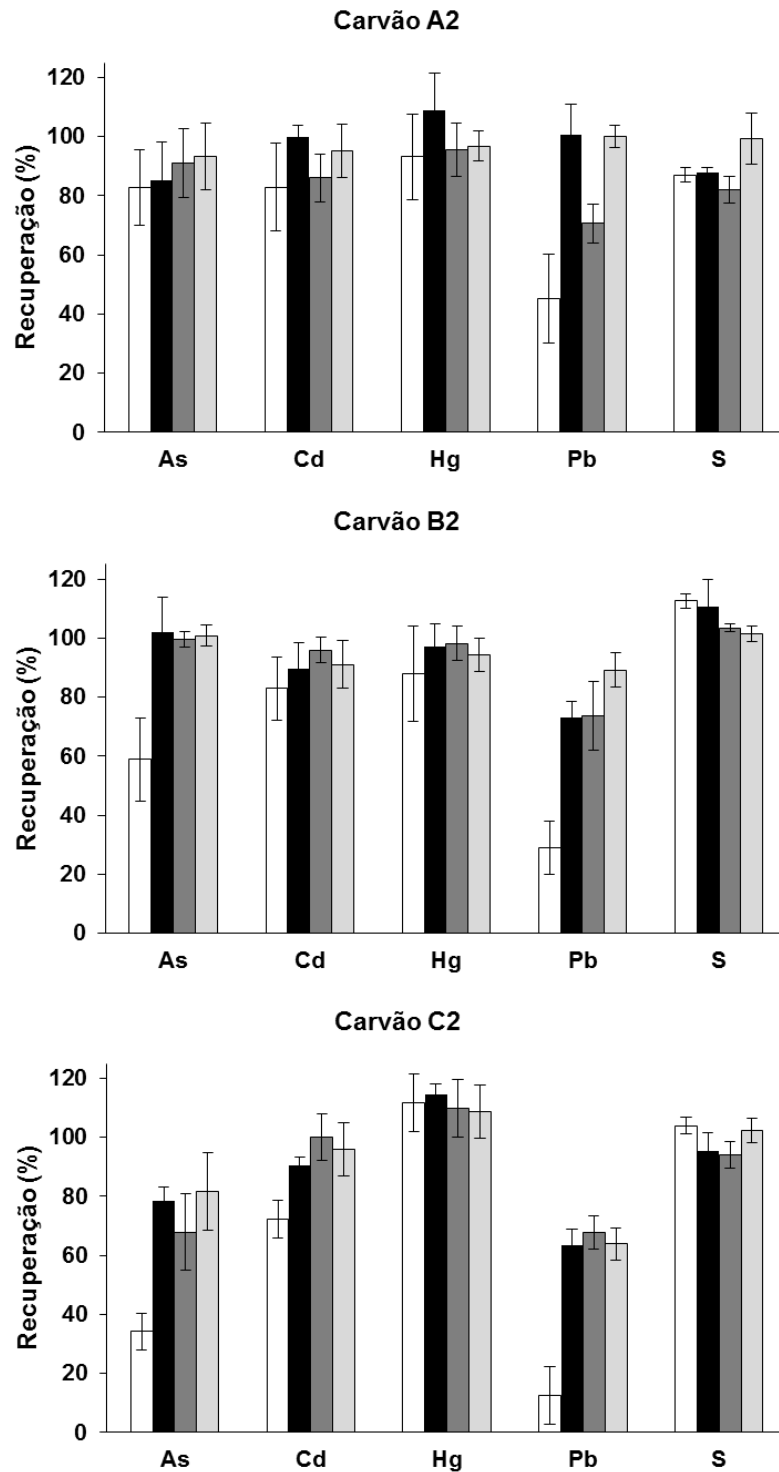


Figura 17. Recuperações obtidas empregando MIC para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 para diferentes tipos de soluções absorvedoras: *i)* HNO₃ concentrado (□), *ii)* HNO₃ concentrado:HCl concentrado (2:1) (■), *iii)* HNO₃ concentrado:HCl concentrado (1:1) (■) e *iv)* HCl concentrado (□). Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 17, a utilização de HCl na solução absorvedora influenciou na recuperação dos analitos, principalmente para As e Pb, onde, foram observadas recuperações maiores quando o HCl estava presente na composição da solução absorvedora, em comparação com a solução absorvedora composta somente por HNO₃. Contudo, para o carvão C2, com maior teor de cinzas, as recuperações para As quando HCl foi utilizado na solução absorvedora e também quando HCl foi o único componente da solução absorvedora, ainda apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) em relação ao valor encontrado por MAWD. Para Pb, os valores encontrados com a utilização de HCl na solução absorvedora apresentaram diferença estatística significativa para os carvões B2 e C2. Quando somente HCl foi utilizado como solução absorvedora, foram obtidas recuperações quantitativas para Pb no carvão B2. Porém, para o carvão C2 (carvão com maior teor de cinzas), ainda não foram obtidas recuperações quantitativas. Os resultados indicam que o HCl pode estar atuando na solubilização de espécies insolúveis e na lixiviação de uma fração dos analitos que ficam retidos no comprimido após a combustão. Contudo, para o carvão com teor de cinzas mais alto (amostra C2) esse efeito ainda não foi suficiente para a recuperação quantitativa de As e Pb. Dessa forma, como a utilização de HCl na composição da solução absorvedora e também HCl como único componente da solução absorvedora não proporcionaram recuperações quantitativas de todos os analitos nos três carvões, a solução absorvedora composta por HNO₃ concentrado:HCl concentrado (2:1) foi escolhida para os próximos experimentos, principalmente por utilizar um volume menor de HCl e, conseqüentemente, causar menos interferências em ICP-MS. Tendo em vista que essas hipóteses de atuação do HCl são efeito principalmente da etapa de refluxo da solução absorvedora, a etapa de refluxo foi avaliada.

4.3.8. Avaliação da etapa de refluxo na recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S em carvão

A etapa de refluxo é reportada em trabalhos anteriores como necessária para a recuperação quantitativa dos analitos, uma vez que auxilia na lavagem do suporte, bem como das paredes internas dos frascos de quartzo.²³ Assim, tendo em vista a

importância do tempo de refluxo da solução absorvedora e a avaliação da sua influência na lixiviação de uma fração dos analitos que ficam retidos no comprimido após a combustão, o tempo de refluxo da solução absorvedora foi avaliado. Para isso, foi utilizada uma mistura de HNO_3 e HCl (2:1) como solução absorvedora. A etapa de refluxo foi de 5 ou 15 min e a recuperação dos analitos foi observada. Nessa avaliação nenhum aditivo foi adicionado ao comprimido e as demais condições foram feitas conforme descrito no item 3.6.8 (*Materiais e Métodos*). Os resultados obtidos com o uso de 5 ou 15 min de refluxo para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 estão mostrados na Figura 18. As recuperações foram calculadas utilizando a MAWD como valor de referência para As, Cd, Hg e Pb e a fluorescência no UV como valor de referência para S.

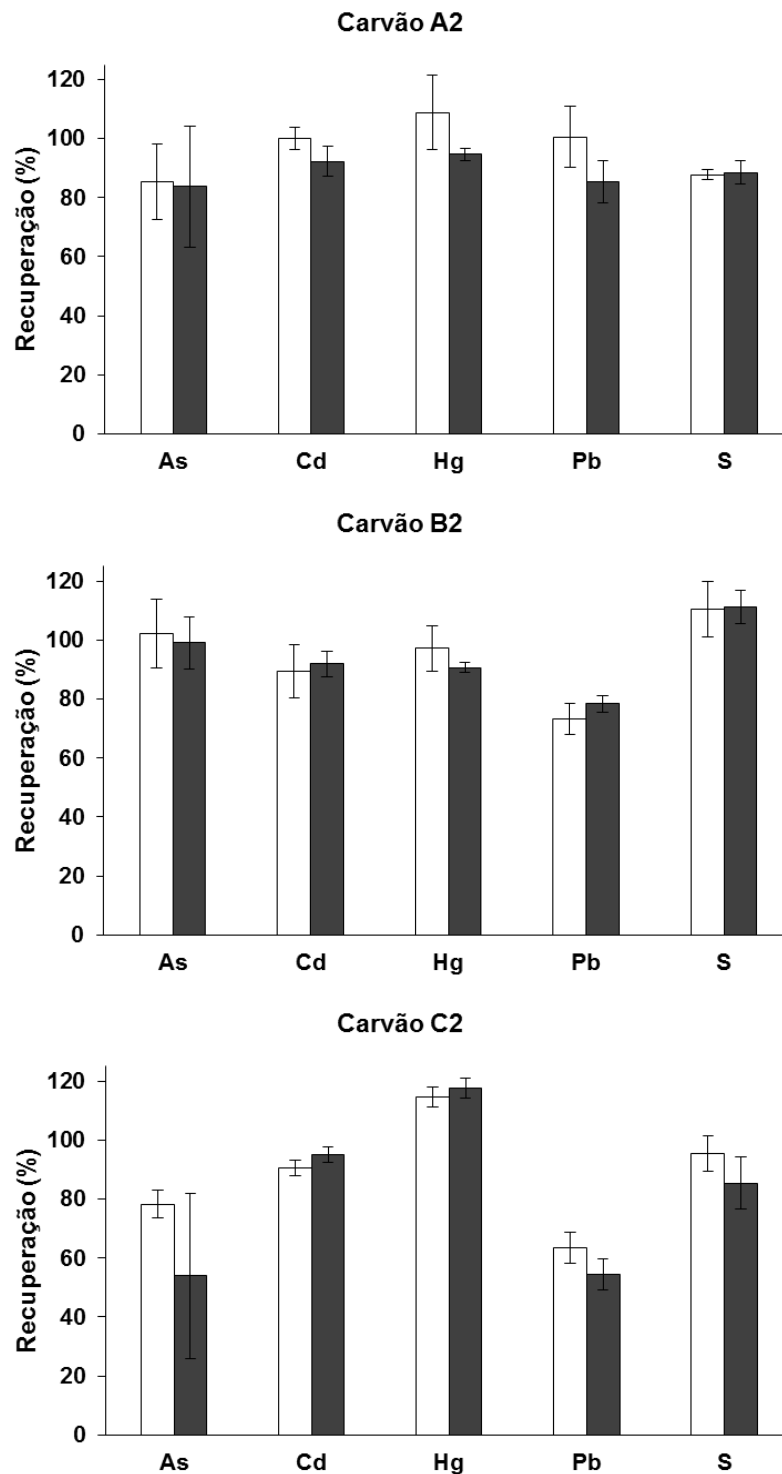


Figura 18. Recuperações obtidas empregando MIC para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A2, B2 e C2 para 5 min (□) ou 15 min (■) de refluxo da solução absorvedora. Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 18, o aumento do tempo da etapa de refluxo para 15 min, de forma geral, não melhorou a recuperação dos analitos.

Adicionalmente, para o carvão C2, o resultado para As apresentou diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparado com a MAWD, bem como para Pb nos carvões A2, B2 e C2. Para Cd, Hg e S não foram observadas diferenças significativas. De maneira geral, o aumento do tempo de refluxo da solução absorvedora não resultou em melhora na recuperação dos elementos que ainda ficam retidos nas cinzas, principalmente para As e Pb.

4.3.9. Avaliação da recuperação de As, Cd, Hg, Pb e S com a adição de NH₄Cl ao carvão e utilização de solução absorvedora composta por HNO₃ e HCl

Tendo como base os resultados promissores obtidos com a adição de NH₄Cl ao carvão na etapa de confecção dos comprimidos, bem como com solução absorvedora composta por HNO₃ e HCl, as duas condições foram avaliadas em conjunto. Para isso, foram adicionados 300 mg de NH₄Cl ao carvão na etapa de confecção dos comprimidos e como solução absorvedora foi utilizado HNO₃:HCl (2:1). Adicionalmente, foi utilizada uma solução absorvedora diluída composta por HNO₃:HCl:H₂O (1:1:1), com o objetivo de proporcionar economia de reagentes e atender aos preceitos do preparo de amostra verde. O tempo da etapa de refluxo foi de 5 min conforme descrito no item 3.6.9 (*Materiais e Métodos*). As recuperações para As, Cd, Hg e Pb foram calculadas em relação à MAWD e as recuperações para S foram calculadas em relação à fluorescência no UV. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 19.

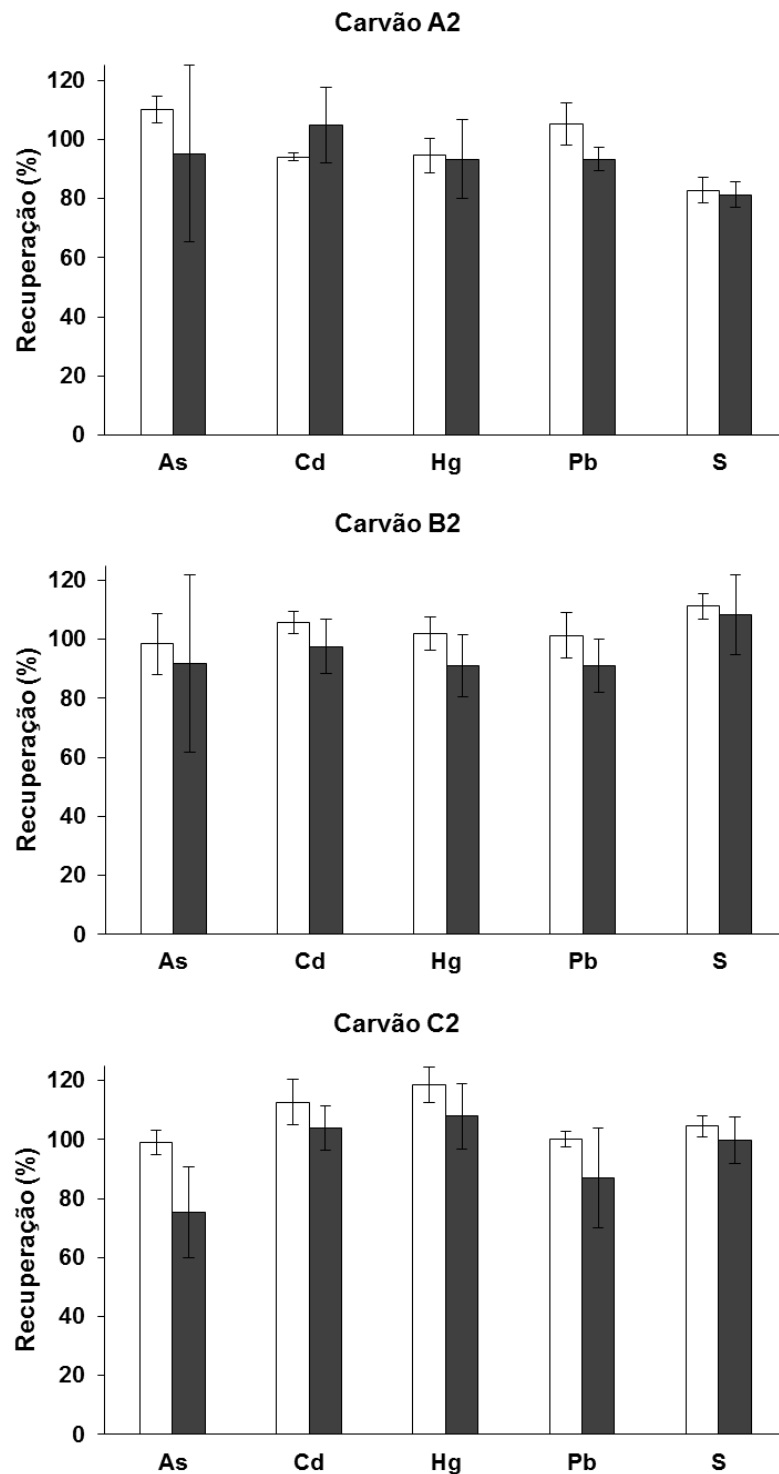


Figura 19. Recuperações obtidas empregando MIC com uso de NH₄Cl (300 mg) para os carvões A2, B2 e C2, para solução absorvedora composta por HNO₃:HCl (2:1) (□) e por HNO₃:HCl:H₂O (1:1:1) (■). Determinações por ICP-OES, n=3.

Pode-se observar, com base nas recuperações apresentadas na Figura 19, que a combinação da adição de NH₄Cl aos carvões e o uso de a solução absorvedora

composta por HNO₃ e HCl, levaram a recuperações quantitativas para todos os analitos, nas três amostras de carvão. Contudo, quando a solução absorvedora mais diluída (HNO₃:HCl:H₂O) foi utilizada, não foi observada recuperação quantitativa para As no carvão C2 sendo que o valor apresentou diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparado com MAWD. Também pode ser observado que a variação dos resultados, em geral, foi maior com o uso da solução mais diluída.

Assim, a condição ideal, otimizada para carvões de teor de cinzas de até 54%, requer adição de NH₄Cl (300 mg) às amostras antes da confecção dos comprimidos e refluxo de 5 min com solução absorvedora composta por HNO₃:HCl (2:1).

4.3.10. Avaliação da exatidão da MIC empregando condições otimizadas para decomposição de carvão com elevado teor de cinzas e posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES

Para avaliar a exatidão do método empregando as condições otimizadas no presente estudo, os CRMs NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20 com teor de cinzas de 7,16%, 26,3% e 32,4%, respectivamente, foram decompostos pelo método proposto. Para tal, 500 mg dos CRMs foram misturados com 300 mg de NH₄Cl, os quais foram prensados na forma de comprimidos e como solução absorvedora foi utilizado HNO₃:HCl (2:1), com 5 min de refluxo. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 26.

Tabela 26. Resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S nos CRMs NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20 empregando MIC. Determinações de As, Pb e S por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Elemento	Valor obtido	Valor certificado
NIST 1632c	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$5,68 \pm 0,40$	$6,18 \pm 0,27$
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,091 \pm 0,018$	$0,072 \pm 0,007$
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,088 \pm 0,003$	$0,0938 \pm 0,0037$
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$4,31 \pm 0,81$	$3,79 \pm 0,07$
	S (mg g^{-1})	$13,8 \pm 1,0$	$14,62 \pm 0,51$
SARM 19	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$6,66 \pm 0,22$	$7 \pm (6-8)^b$
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,158 \pm 0,005$	nc
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,221 \pm 0,011$	$0,2^a$
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$21,3 \pm 1,0$	$20 \pm (17-23)^b$
	S (mg g^{-1})	$13,9 \pm 0,3$	$14,9 \pm (14,2-15,5)^b$
SARM 20	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$4,19 \pm 0,5$	$4,7 \pm (4,6-6,0)^b$
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,120 \pm 0,004$	nc
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$0,261 \pm 0,023$	$0,25 \pm (0,18-0,27)^b$
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$26,0 \pm 0,9$	$26 \pm (20-29)^b$
	S (mg g^{-1})	$4,72 \pm 0,35$	$5,1 \pm (4,8-5,3)^b$

nc = não certificado.

^a Valor informado.

^b Valores representam a média e intervalo de confiança.

Como base na Tabela 26, é possível observar que os valores obtidos por MIC não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) quando comparados com os valores certificados. Tais resultados comprovam a exatidão do método. O RSD para os CRMs foi de 2,16% (S) a 19,8 % (Cd), sendo que o alto RSD observado para Cd pode ser atribuído à baixa concentração desse elemento no CRM NIST 1632c.

4.4. OTIMIZAÇÕES DA MIC PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE CARVÃO PARA DETERMINAÇÃO DE S

Como as recuperações para S foram satisfatórias para todos os métodos avaliados, um método mais simples, rápido e com economia de reagentes foi otimizado para o preparo de amostras de carvão com diferentes teores de cinzas, para posterior determinação de S. Para as otimizações foi utilizado o carvão C1, carvão com maior teor de cinzas (54%). Devido à alta concentração de S presente nos carvões em estudo e em função da técnica analítica usada para a quantificação (ICP-OES), os estudos foram feitos com 250 mg do carvão C1. Inicialmente a decomposição foi feita utilizando a MIC reportada na maior parte das aplicações, ou seja, com uma etapa de refluxo de 5 min e 20 min de resfriamento, totalizando 25 min de decomposição. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 20 e são comparados com os resultados obtidos por MAWD e por fluorescência no UV empregando analisador elementar.

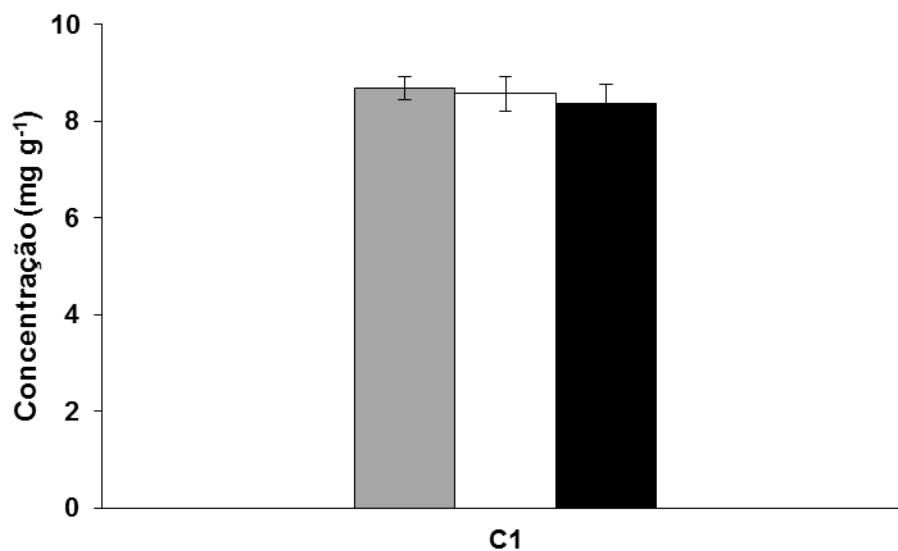


Figura 20. Resultados obtidos empregando MIC (■), MAWD (□) e fluorescência no UV em analisador elementar (■), após determinações de S por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado, os valores não apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA). Ao contrário do que acontece com os demais analitos, a recuperação de S pode ser considerada quantitativa, mesmo para um carvão com teor de cinzas elevado. Assim, as condições experimentais para a obtenção de um método

mais simples, rápido e com economia de reagentes foram otimizadas para o preparo de amostras de carvão para posterior determinação de S.

4.4.1. Avaliação da solução absorvedora

Um estudo para selecionar a solução absorvedora mais adequada para a retenção de S e posterior determinação por ICP-OES foi realizado. As soluções absorvedoras avaliadas foram: HNO_3 14 mol L^{-1} , HNO_3 2 mol L^{-1} , H_2O , H_2O_2 5%, NH_4OH 50 mmol L^{-1} e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L^{-1} e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21. Adicionalmente, o pH das soluções absorvedoras após a combustão foi medido, já que esse é um parâmetro importante para a IC e também está mostrado na Figura 21.

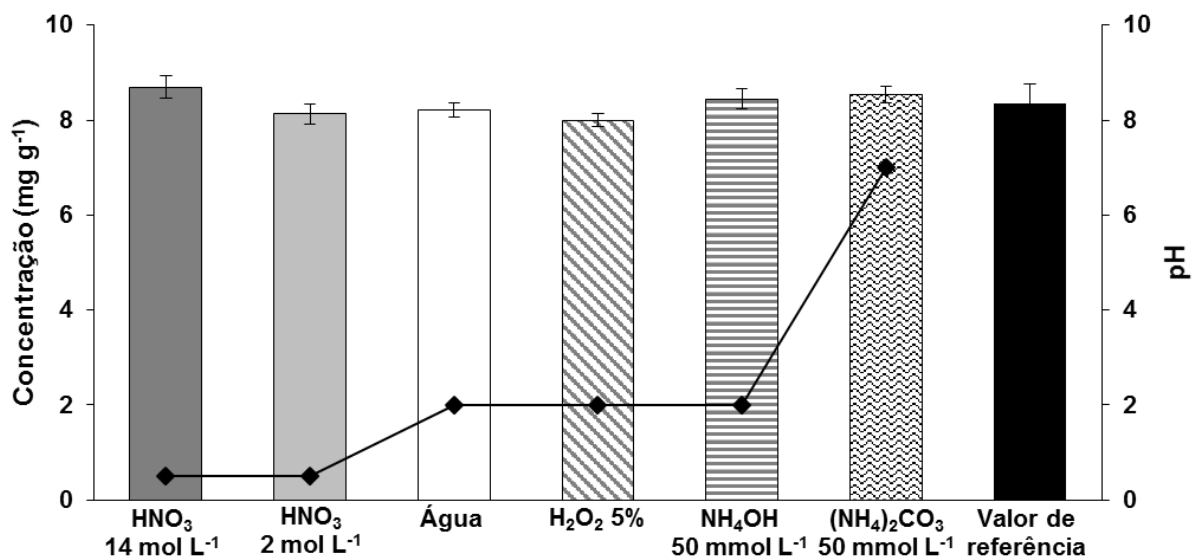


Figura 21. Resultados obtidos por MIC para diferentes composições da solução absorvedora na recuperação de S e pH (♦) dos digeridos após a combustão. Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV em analisador elemental. Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 21, não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) entre os resultados obtidos para S utilizando as diferentes soluções absorvedoras avaliadas, em comparação com o valor de referência. Portanto, a solução absorvedora pode ser escolhida de acordo com o equipamento de quantificação. Sendo assim, água e HNO_3 2 mol L^{-1} foram consideradas as

soluções mais adequadas para a determinação de S por ICP-OES. Como vantagem adicional, pode-se citar que o uso de água, ácidos diluídos, soluções alcalinas diluídas ou H_2O_2 possuem a vantagem de menor consumo de reagentes e diminuição na geração de resíduos, o que está de acordo com os preceitos do preparo de amostra verde.⁷⁴ Ainda, para a análise por IC, a melhor solução absorvedora seria a que apresenta pH final entre 3 e 12 após a combustão, já que esse intervalo de pH é recomendado no manual do fabricante para a coluna Metrosep A Subb 5-250.⁷⁵ Isso, também possibilita a determinação simultaneamente de halogênios. Assim, de acordo com a Figura 21, a solução absorvedora mais adequada é a composta por $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L^{-1} que após a combustão resultou em um $\text{pH}=7$. Assim, o ajuste do pH antes da análise por IC não é necessário e a interferência do NO_3^- sobre o BrO_3^- observada quando HNO_3 é utilizado como solução absorvedora é minimizada.

4.4.2. Avaliação do programa de aquecimento

Trabalhos prévios reportados na literatura utilizando a MIC para diversas matrizes recomendam o uso de no mínimo 5 min de etapa de refluxo para a recuperação quantitativa dos analitos.^{23,69,76} A etapa de refluxo é normalmente necessária para lavar o suporte e as paredes internas do frasco de quartzo, garantido a recuperação quantitativa dos analitos. Isso é uma importante vantagem da MIC em comparação com a OFC e a bomba de combustão.³⁷ Assim, o uso de uma etapa de refluxo foi avaliada (5 ou 15 min de refluxo ou somente a combustão, sem refluxo). Para esses experimentos o programa de aquecimento foi i) MIC com refluxo de 5 min ou 15 min de irradiação (1400 W); para ocorrer a queima da amostra e o refluxo da solução absorvedora, seguido de 20 min de resfriamento; ou ii) MIC sem refluxo, somente 60 s de irradiação (1400 W); para ocorrer a queima da amostra, seguido por 20 min de resfriamento. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 22 e são comparados com os valores de referência (fluorescência no UV).

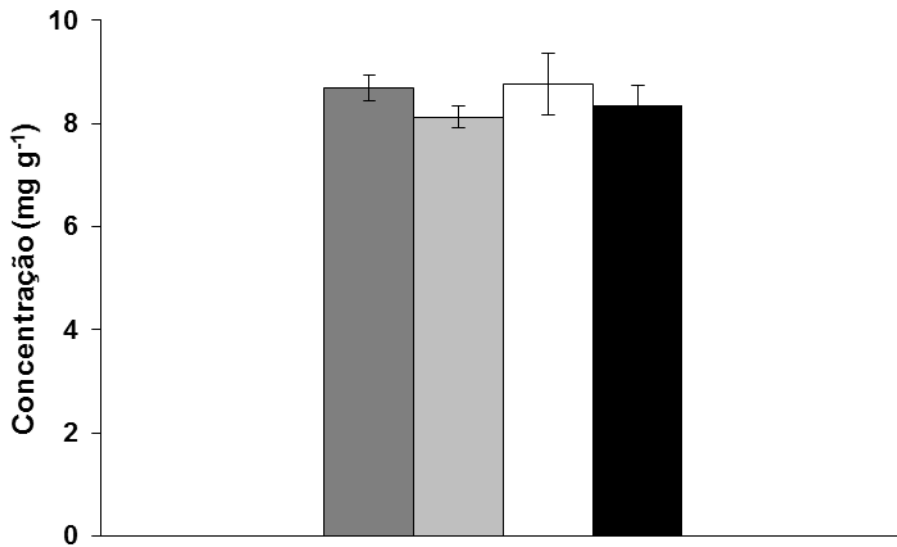


Figura 22. Resultados obtidos para S após MIC: MIC com refluxo de 5 min (■), MIC com refluxo de 15 min (□) e MIC sem etapa de refluxo (□). Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV (■). Determinações por ICP-OES, n=3.

Como pode ser observado na Figura 22, os resultados obtidos com a etapa de refluxo (5 min ou 15 min) e sem etapa de refluxo não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) em relação ao valor de referência. Assim, o programa de aquecimento sem etapa de refluxo foi escolhido, para propor um método mais rápido. Um inconveniente de utilizar a MIC sem a etapa de refluxo são os maiores RSDs observados, em torno de 7% em comparação com a MIC realizada com a etapa de refluxo, onde os RSDs foram em torno de 3%. Ainda assim, esta precisão é considerada satisfatória para os propósitos do presente trabalho e a redução de tempo é preferida.

Objetivando um método mais rápido, a etapa de resfriamento também foi avaliada e a MIC sem etapa de refluxo foi utilizada (somente 60 s de irradiação para garantir a combustão da amostra), seguida de *i*) 20 min de resfriamento, *ii*) 10 min e resfriamento, *iii*) 5 min de resfriamento, ou *iv*) 0 s de resfriamento. Os resultados estão apresentados na Figura 23.

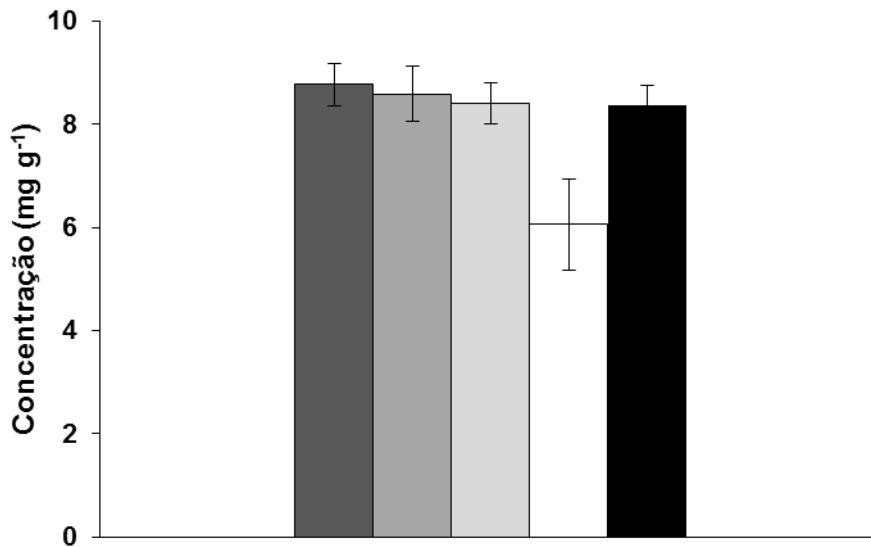


Figura 23. Resultados obtidos para S após MIC sem refluxo empregando: 20 min (■), 10 min (■), 5 min (■) e 0 min (□) de tempo de espera. Comparação com o valor de referência obtido por fluorescência no UV (■). Determinações por ICP-OES, n=3.

Os resultados obtidos quando a etapa de resfriamento não foi utilizada (apenas abrindo os frascos após 60 s de irradiação e combustão da amostra) foram menores que o valor de referência (recuperação para S em torno de 70%). Contudo, não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*) entre os resultados obtidos usando 20 min, 10 min e 5 min de resfriamento, em comparação com o valor de referência. Assim, o programa de aquecimento pode ser usado sem etapa de refluxo (somente 60 s para a combustão da amostra) seguido por 5 min de resfriamento, totalizando 6 min para o programa de decomposição. Esse método pode ser considerado rápido, principalmente em comparação com a MAWD, onde foram necessários 70 min de programa para a decomposição do carvão.

4.4.3. Avaliação da exatidão

Para avaliar a exatidão do método proposto, os resultados obtidos pela MAWD foram comparados com os obtidos pelo método proposto. Adicionalmente, CRMs de carvão (NIST 1632c e SARM 19) foram decompostos nas condições otimizadas: MIC sem etapa de refluxo (1400 W por 60 s) seguidos por 5 min de resfriamento e HNO₃ diluído (2 mol L⁻¹) como solução absorvedora. Na Tabela 27 são apresentados os

resultados obtidos para os carvões A1, B1 e C1 e para os CRMs NIST 1632c e SARM 19 na condição otimizada, bem como os resultados obtidos por MAWD e por fluorescência no UV.

Tabela 27. Resultados obtidos para a determinação de S em carvão e CRMs de carvão obtidos por ICP-OES após decomposição por MIC e MAWD e por fluorescência no UV (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Concentração de S (mg g ⁻¹)			
	MIC	MAWD	Analizador elementar ^a	Valor certificado
NIST 1632c	13,8 \pm 0,3	13,7 \pm 1,2	nd	14,6 \pm 0,5
SARM 19	14,8 \pm 0,3	14,1 \pm 0,3	12,9 \pm 1,6	14,2-15,5 ^b
A1	12,1 \pm 0,3	12,2 \pm 0,9	13,9 \pm 1,9	-
B1	16,1 \pm 0,4	16,4 \pm 1,4	14,3 \pm 1,7	-
C1	8,40 \pm 0,20	8,57 \pm 0,36	8,36 \pm 0,39	-

^a Determinações por fluorescência no UV.

^b Valor certificado, faixa de concentração.

nd = não determinado.

Não foi observada diferença estatística significativa (ANOVA) entre os valores obtidos para os carvões A1, B1 e C1 empregando o método proposto em comparação com os métodos de referência (MAWD e fluorescência no UV). Também não foi observada diferença estatística significativa entre os valores obtidos para os CRMs decompostos pelo método proposto, em comparação com os valores certificados, demonstrando a exatidão do método. Assim, o método pode ser considerado adequado para o preparo de amostras de carvão com elevado teor de cinzas (7,16 a 54%) para posterior determinação de S por ICP-OES. Além disso, é um método rápido (apenas 6 min para a decomposição), permite o uso de soluções absorvedoras diluídas e adequadas à técnica de quantificação, o que implica em um consumo menor de reagentes e menor geração de resíduos, de acordo com os preceitos do preparo de amostra verde.

4.5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO AVALIADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE CARVÃO

Após a otimização da MIC, os três métodos para o preparo de amostras de carvão, a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla segundo o método descrito na norma ASTM D 6357-11, a MAWD e a própria MIC, foram empregados para a decomposição dos carvões A1, B1 e C1 (amostras não enriquecidas com Cd e Hg). Na Tabela 28 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 28. Resultados obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S nos carvões A1, B1 e C1 após decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM), MAWD e MIC. Determinações de As, Pb e S por ICP-OES, Cd por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n=3).

Carvão	Elemento	Método de decomposição		
		ASTM	MAWD	MIC
A1	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6,35 \pm 1,04	6,44 \pm 0,48	7,09 \pm 0,32
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,323 \pm 0,026	0,350 \pm 0,065
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,187 \pm 0,032	0,201 \pm 0,050
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19,8 \pm 1,5	21,1 \pm 0,8	22,2 \pm 1,6
	S (mg g^{-1})	nd	12,2 \pm 0,9	12,1 \pm 0,3 ^a
B1	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,03 \pm 1,32	8,40 \pm 0,70	8,27 \pm 0,85
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,386 \pm 0,036	0,357 \pm 0,008	0,375 \pm 0,053
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,296 \pm 0,050	0,237 \pm 0,040
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,8 \pm 1,9	23,1 \pm 1,8	23,4 \pm 1,8
	S (mg g^{-1})	nd	16,4 \pm 1,4	16,1 \pm 0,4 ^a
C1	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,27 \pm 1,06	5,30 \pm 0,35	5,25 \pm 0,21
	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,097 \pm 0,003	0,093 \pm 0,009
	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,308 \pm 0,028	0,339 \pm 0,020
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,74 \pm 1,01	11,6 \pm 0,9	11,6 \pm 0,3
	S (mg g^{-1})	nd	8,57 \pm 0,36	8,40 \pm 0,20 ^a

nd = não determinado.

^a Valor obtido para o método otimizado para S.

De acordo com a Tabela 28, não foi observada diferença estatística significativa (ANOVA ou teste *t-student*, quando pertinente) entre os valores obtidos pela decomposição por combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM),

MAWD e MIC para todos os analitos em todos os carvões, exceto para Pb nos carvões B1 e C1, decompostos segundo a norma ASTM D 6357-11, onde, foram observadas recuperações menores, como mencionado no item 4.2.3 (*Apresentação e Discussão dos Resultados*). Na Tabela 29 são apresentados e comparados alguns parâmetros relacionados aos métodos de preparo de amostra utilizados. No método de MIC, os LDs e LQs para ICP-OES para As, Cd, Hg e Pb foram calculados considerando os brancos com emprego de 300 mg de NH_4Cl adicionado aos carvões, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ na proporção (2:1) como solução absorvedora e massa de amostra de 1000 mg. Para S, os LDs e LQs são referentes ao método otimizado para a determinação de S (HNO_3 2 mol L^{-1} como solução absorvedora, sem o uso de NH_4Cl e massa de amostra de 1000 mg).

Tabela 29. Resumo de parâmetros dos métodos de preparo de amostra utilizados para carvão no presente trabalho: combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM D-6357-11), MAWD e MIC.

Parâmetro	Método de decomposição		
	ASTM	MAWD	MIC
Massa de amostra	3-5 g	250 mg	300-1000 mg
Reagentes As, Cd, Hg, Pb e S	20 mL de água régia 20 mL de HF concentrado 20 mL de H ₂ O 1 mL de HNO ₃ concentrado	7 mL de HNO ₃ concentrado 1 mL de HF concentrado	As, Cd, Hg e Pb: 6 mL de HNO ₃ :HCl (2:1) 300 mg NH ₄ Cl S: 6 mL de HNO ₃ 2 mol L ⁻¹
Número de replicatas por ciclo de decomposição	5	16	8
Tempo total do procedimento As, Cd, Hg, Pb e S	11 a 18 h	70 min	As, Cd, Hg e Pb: 25 min S: 6 min
Teor de carbono residual	< 0,05%	28%	< 0,05%
LD^a (ICP-OES)			
As	1,32	3,08	0,168
Cd	0,056	1,19	0,038
Hg	nd	2,14	0,131
Pb	1,16	5,00	0,225
S	nd	81,4	0,580
LQ^b (ICP-OES)			
As	4,41	10,3	0,562
Cd	0,188	2,21	0,064
Hg	nd	7,14	0,410
Pb	3,87	16,7	0,719
S	nd	166	1,16

^a LD = limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$).

^b LQ = limite de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$).

nd = não determinado.

Como pode ser observado na Tabela 29, a combustão em sistema aberto com forno tipo mufla (ASTM D 6357-11) possibilita que massas maiores de amostra sejam decompostas, o que é uma vantagem frente a outros métodos, pela possibilidade de aumentar a concentração dos analitos em solução e assim, aumentar os LDs e LQs. Ainda assim, cabe destacar que a massa possível de ser decomposta por MIC também é elevada (1 g) para carvão com 54% de cinzas, o que é considerada uma vantagem da MIC, por se tratar de um sistema fechado. Na combustão em sistema aberto com forno tipo mufla é possível decompor uma elevada massa de amostra por se tratar de um sistema aberto, embora esta possui algumas desvantagens, como risco de perda de analitos por volatilização, riscos de contaminação provenientes do ambiente da mufla, dentre outros. No presente trabalho, massas de até 1 g de carvão foram decompostas por MIC e a pressão máxima não excedeu a metade da pressão permitida pelo sistema. Em relação a MAWD, apesar de seu amplo uso, massas relativamente baixas puderam ser digeridas (250 mg, que resultou em RCC de aproximadamente 28%).

Com relação ao tempo de preparo da amostra, a ASTM D 6357-11 é mais morosa, sendo que foram necessários de 11 a 18 h para o preparo das amostras de carvão e somente foram decompostas 5 replicatas por ciclo (o número de replicatas foi limitado pelo espaço da mufla). Na decomposição por MAWD o programa de decomposição foi de 70 min (50 min de aquecimento + 20 min de resfriamento), sendo decompostas 16 replicatas por ciclo. Já na MIC o tempo de preparo foi de 25 min (5 min de refluxo + 20 min de resfriamento) e, para posterior determinação de S, foi possível reduzir o tempo para 6 min (60 s de combustão + 5 min de resfriamento), com 8 replicatas por ciclo. Isso demonstra a elevada frequência analítica dos métodos de MIC e MAWD, em comparação com a ASTM D 6357-11.

Com relação aos reagentes utilizados para o preparo das amostras de carvão, pelo método descrito na norma ASTM D 6357-11 foram utilizados grandes volumes de reagentes (20 mL de água régia e 20 mL de HF) considerados mais tóxicos e com mais riscos associados à sua utilização. Na MAWD, também foi necessário o emprego de HF (nesse caso 1 mL). Contudo, a MIC possibilita que sejam usadas soluções absorvedoras adequadas para cada analito e técnica de determinação disponível. Assim, para o preparo de amostras de carvão para posterior determinação de S, foi possível o emprego de HNO₃ diluído para a determinação de S por ICP-OES. No caso de amostras de carvão com elevado teor de cinzas, foi necessário a adição de NH₄Cl

aos carvões na etapa de confecção dos comprimidos e HCl na composição da solução absorvedora para que fossem obtidas recuperações quantitativas de As e Pb.

Quando comparados os LDs e LQs para os três métodos de decomposição, pode-se destacar que esses sempre foram menores para MIC apesar das altas massas utilizadas na ASTM, somente para Cd, esses foram da mesma ordem de grandeza da MIC. Esse fato está relacionado à separação parcial do analito da matriz obtida com o uso da MIC, diminuindo interferências espectrais e conseqüentemente, os valores de LDs e LQs. Isso possibilita que concentrações menores dos analitos sejam determinadas. Outro fator para os valores de LDs e LQs mais elevados observados com o uso da norma ASTM são o grande volume de reagentes utilizados (61 mL), a maior manipulação das amostras e a decomposição ser realizada em sistema aberto, o que pode acarretar em contaminação. Os LDs e LQs obtidos por MAWD foram superiores para todos os analitos, pois, além da menor massa, também há um grande volume de ácidos usados para a decomposição.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a MIC nas condições otimizadas é adequada para a decomposição de carvões com elevados teores de cinzas (14 a 54%), para posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES. Em comparação com o método indicado pela norma ASTM D 6357-11, foi possível observar que este necessita de um longo período de tempo, utiliza grande quantidade de reagentes, além de tratar-se de um sistema aberto de decomposição, onde perdas de analitos (Pb e S) foram observadas. Em relação a MAWD, esta se mostrou adequada para a decomposição dos carvões, requerendo o uso do HF, que auxilia na decomposição da fração inorgânica, juntamente com o fato da decomposição ser realizada em sistema fechado, minimizando perdas de analitos por volatilização e contaminações. Porém, os teores de RCC obtidos foram em torno de 28%, o que pode causar erros na etapa de determinação.

Dessa forma, a MIC mostrou ser uma alternativa para a decomposição de carvões com elevados teores de cinzas. Para o método proposto, foram necessários 25 min para o preparo de 8 replicatas, utilizando 6 mL de (HNO₃:HCl 2:1) como solução absorvedora e 300 mg de NH₄Cl no preparo dos comprimidos. Cabe destacar que os teores de RCC para MIC foram inferiores a 0,05%, mostrando a eficiência de decomposição.

Tendo em vista que foram observadas recuperações quantitativas para S quando a MIC foi procedida no modo convencional (5 min de refluxo + 20 min de resfriamento e 6 mL de HNO₃ concentrado como solução absorvedora), a MIC foi otimizada para a obtenção de um método mais rápido e de acordo com os preceitos do preparo de amostra verde, para a determinação de S por ICP-OES. Cabe ainda destacar que recuperações quantitativas para S foram obtidas utilizando HNO₃ diluído (2 mol L⁻¹) como solução absorvedora, com um programa de decomposição que requer apenas 6 min (60 s de irradiação + 5 min de resfriamento).

Os valores obtidos para As, Cd, Hg, Pb e S após a decomposição dos carvões por MIC foram concordantes com os valores de referência (MAWD para As, Cd, Hg e

Pb e fluorescência no UV para S) e não foi observada diferença estatística significativa (teste *t-student*). A exatidão da MIC foi avaliada usando CRMs de carvão NIST 1632c, SARM 19 e SARM 20 com 7,16%, 26,3% e 32,4% de cinzas. Os valores obtidos não apresentaram diferença estatística significativa (teste *t-student*) em relação aos valores certificados para os CRMs. Esses resultados demonstram a adequabilidade da MIC para a decomposição de carvões com elevado teor de cinzas para posterior determinação de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES, agregando maior rapidez e digeridos adequados para a determinação simultânea de analitos comumente quantificados em carvões.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Energia Elétrica ANEEL, Atlas de energia elétrica do Brasil - carvão mineral, 3ª ed., (2008), http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf. Acessado em 25/07/2015.
2. Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 1-20.
3. Smith, R. D., The trace-elements chemistry of coal during combustion and the emission from coal-fired plants, *Progress in Energy and Combustion Science* 6 (1980) 53-119.
4. Swaine, D. J., Trace-elements in coal and their dispersal during combustion, *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.
5. Vejahati, F., Xu, Z., Gupta, R., Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization - a review, *Fuel* 89 (2010) 904-911.
6. Mketto, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., A single-step microwave-assisted acid extraction of total sulphur in coal samples followed by ICP-OES determination, *Analytical Methods* 6 (2014) 8505-8512.
7. Low, F., Zhang, L., Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES, *Talanta* 101 (2012) 346-352.
8. Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal, *Fuel* 87 (2008) 559-564.
9. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
10. 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* 83 (2010) 364-369.
11. 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, *Analyst* 124 (1999) 177-184.
12. Silva, L. F. O., Oliveira, M. L. S., da Boit, K. M., Finkelman, R. B., Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns, *Environmental Geochemistry and Health* 31 (2009) 475-485.
13. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3684-06, *Standard test method for total mercury in coal by the oxygen bomb combustion/atomic absorption method*. ASTM International, West Conshohocken, 2006.

14. Mketto, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., Development of a novel and green microwave-assisted hydrogen peroxide digestion method for total sulphur quantitative extraction in coal samples prior to inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and ion-chromatography determination, *Rsc Advances* 5 (2015) 38931-38938.
15. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil: a review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
16. Bettinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., Analysis of coal fly-ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry - comparison of different decomposition procedures, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2 (1987) 485-489.
17. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6349-09, *Standard test method for determination of major and minor elements in coal, coke, and solid residues from combustion of coal and coke by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*. ASTM International, West Conshohocken, 2009.
18. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6357-11, *Standard test methods for determination of trace elements in coal, coke, and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic absorption spectrometry*. ASTM International, West Conshohocken, 2011.
19. Xu, Y. H., Iwashita, A., Nakajima, T., Yamashita, H., Takanashi, H., Ohki, A., Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta* 66 (2005) 58-64.
20. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Single-step microwave digestion with HNO₃ alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry, *Talanta* 68 (2006) 1584-1590.
21. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal* 96 (2010) 4-11.
22. Mello, P. A., Giesbrecht, C. K., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.
23. 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* 80 (2008) 1865-1870.
24. Hilsdorf, J. W., Barros, N. D., Tassinari, C. A., Costa, I., Química Tecnológica, 1ª ed., Cengage Learning, São Paulo, 2010, pp. 145-160.
25. Shreve, R. N., Brink Jr, J. A., Indústrias de Processos Químicos, 4ª ed., Guanabara Koogan, S.A., Rio de Janeiro, 1980, pp. 58-71.

26. Chadwick, M. J., Highton, N. H., Lindman, N., Environmental impacts of coal mining and utilization, Pergamon, Canadá, 1987, p. 325.
27. Sun, J. X., Jervis, R. E., Concentrations and distributions of trace and minor elements in Chinese and Canadian coals and ashes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* 114 (1987) 89-99.
28. Groen, J. C., Craig, J. R., The inorganic geochemistry of coal, petroleum, and their gasification/combustion products, *Fuel Processing Technology* 40 (1994) 15-48.
29. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.
30. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1ª ed., Seção Técnica de Bibliotecas - CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 157-168.
31. Sredovic, I., Rajakovic, L., Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: a chemometric approach, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 445-451.
32. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride and chloride determination in fossil fuels after sample preparation by pyrohydrolysis, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.
33. Wu, D., Deng, H., Wang, W., Xiao, H., Catalytic spectrophotometric determination of iodine in coal by pyrohydrolysis decomposition, *Analytica Chimica Acta* 601 (2007) 183-188.
34. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochimica Acta* 2 (1991) 445-455.
35. Matusiewicz, H., Wet digestion methods, Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, ELSEVIER, Amsterdam, Holanda, 2003, pp. 193-228.
36. Knapp, G., Grillo, A., A high-pressure asher for trace analysis, *American Laboratory* 18 (1986) 76-8.
37. Flores, E. M. M., Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 143-173.
38. Mitra, S., Sample preparation techniques in analytical chemistry, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp. 163-173.
39. Hoenig, M., Dry ashing, Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 2003, pp. 235-254.
40. Claisse, F., Fusion and fluxes, Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 2003, pp. 301-310.
41. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
42. Flores, E. M. D., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

43. Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.
44. Mello, P. A., Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
45. Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A., Hill, S. J., An introduction to analytical atomic spectrometry, John Wiley e Sons, New York, 1998, pp. 73-134.
46. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Chapman and Hall, New York, 1991, pp. 1-54.
47. Botto, R. I., Method for correcting for acid and salt matrix interferences in ICP-AES, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 40 (1985) 397-412.
48. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M. T. C., Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
49. Yu, L. L., Kelly, W. R., Fassett, J. D., Vocke, R. D., Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 140-145.
50. Martinez-Sierra, J. G., Bias, O. G. S., Gayon, J. M. M., Alonso, J. I. G., Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 108 (2015) 35-52.
51. Harrington, C. F., Merson, S. A., Silva, T. M. D., Method to reduce the memory effect of mercury in the analysis of fish tissue using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 505 (2004) 247-254.
52. Gao, Y., Liu, R., Yang, L., Application of chemical vapor generation in ICP-MS: a review, *Chinese Science Bulletin* 58 (2013) 1980-1991.
53. 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* 124 (2014) 1-4.
54. Baysal, A., Akman, S., A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 85 (2011) 2662-2665.
55. Mior, R., Mores, S., Welz, B., Carasek, E., de Andrade, J. B., Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the CS molecule in a graphite furnace, *Talanta* 106 (2013) 368-374.

56. Boulyga, S. F., Heilmann, J., Prohaska, T., Heumann, K. G., Development of an accurate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389 (2007) 697-706.
57. Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z.-G., Suzuki, Y., Sakamshi, K., Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence, *Fuel* 87 (2008) 2211-2222.
58. Ikavalko, E., Laitinen, T., Revitzer, H., Optimised method of coal digestion for trace metal determination by atomic absorption spectroscopy, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 363 (1999) 314-316.
59. Bauer, D., Vogt, T., Klinger, M., Masset, P. J., Otto, M., Direct determination of sulfur species in coals from the argonne premium sample program by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Analytical Chemistry* 86 (2014) 10380-10388.
60. Ewa, I. O. B., Data evaluation of trace elements determined in Nigerian coal using cluster procedures, *Applied Radiation and Isotopes* 60 (2004) 751-758.
61. Ohki, A., Taira, M., Hirakawa, S., Haraguchi, K., Kanechika, F., Nakajima, T., Takanashi, H., Determination of mercury in various coals from different countries by heat-vaporization atomic absorption spectrometry: influence of particle size distribution of coal, *Microchemical Journal* 114 (2014) 119-124.
62. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5016-08, *Standard test method for total sulfur in coal and coke combustion residues using a high-temperature tube furnace combustion method with infrared absorption*. ASTM International, West Conshohocken, 2008.
63. Laitinen, T., Revitzer, H., Tolvanen, M., Trace metal analysis of coal fly ash collected plain and on a quartz fibre filter, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354 (1996) 436-441.
64. Spectro Analytical Instruments. Manual do fabricante. Alemanha, 2003.
65. Perkin Elmer SCIEX. Manual do fabricante. Canadá, 2003.
66. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, *Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, motor fuels and motor oils by ultraviolet fluorescence*. ASTM International, West Conshohocken, 2006.
67. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3174-12, *Standard test method for Aah in the analysis sample of coal and coke from coal*. ASTM International, West Conshohocken, 2012.
68. Flues, M., Sato, I. M., Cotrim, M. B., Figueiredo Filho, P. M., Camargo, I. M. C., Avaliação da influência da operação da termoelétrica a carvão na concentração dos metais e as no solo de Figueira, PR - Brasil, *Química Nova* 31 (2008) 25-30.
69. Picoloto, R. S., Doneda, M., Flores, E. L. M., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 107 (2015) 86-92.

70. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.
71. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimaraes, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
72. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion, *Analytical Methods* 4 (2012) 630-636.
73. Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.
74. Rocha, D. L., Batista, A. D., Rocha, F. R. P., Donati, G. L., Nóbrega, J. A., Greening sample preparation in inorganic analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 45 (2013) 79-92.
75. Metrohm. Manual do fabricante: Our range of IC columns, 2007.
76. Muller, A. L. H., Muller, C. C., Lyra, F., Mello, P. A., Mesko, M. F., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Determination of toxic elements in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-induced combustion, *Food Analytical Methods* 6 (2013) 258-264.