



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE
ARSÊNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM CARVÃO POR ICP OES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Alessandra Schneider Henn

Santa Maria, RS - Brasil

2015

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM CARVÃO POR ICP OES

por

Alessandra Schneider Henn

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química
Bacharelado, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Paola de Azevedo Mello

Santa Maria, RS - Brasil

2015

**Dedico este trabalho a todas as
pessoas que me apoiaram e me
incentivaram durante esta trajetória, em
especial a minha família que esteve
sempre presente.**

AGRADECIMENTOS

Ao curso de **Química Bacharelado** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Laboratório de Análises Químicas, Industriais e Ambientais (LAQIA)** pela oportunidade de execução deste trabalho.

À Prof.^a **Paola de Azevedo Mello**, pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e amizade, além da transmissão de conhecimentos e exemplo profissional.

Aos professores **Cezar A. Bizzi, Edson I. Müller, Fábio A. Duarte, Rodrigo C. Bolzan** e **Valderi L. Dressler** pela oportunidade de iniciação científica, que foi de uma grandiosidade ímpar e de conhecimento inestimável para minha formação. Em especial ao Prof. **Érico M. M. Flores** pela amizade e apoio e, principalmente, pela oportunidade de desenvolver este trabalho no LAQIA.

Ao **Matheus A. G. Nunes** pela participação como banca examinadora, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho.

A todos os integrantes do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados. Agradeço em especial a **Sindy**, pela colaboração direta na execução deste trabalho.

Em especial, agradeço a minha **família** pelo suporte e compreensão incondicional, principalmente à minha mãe **Marli**, meu pai **Elton**, minha irmã **Bruna**.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
RESUMO.....	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. CARVÃO MINERAL.....	4
3.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS.....	6
3.2.1. Decomposição por via úmida.....	8
3.2.2. Decomposição por combustão	10
3.2.2.1. Métodos de combustão em sistemas abertos.....	11
3.2.2.2. Métodos de combustão em sistemas fechados	12
3.2.2.2.1. Bomba de combustão.....	12
3.2.2.2.2. Frasco de Schöniger	14
3.2.2.2.3. Combustão iniciada por radiação micro-ondas.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1. INSTRUMENTAÇÃO	19
4.2. REAGENTES	22
4.3. MATERIAIS DIVERSOS	23
4.4. AMOSTRAS.....	23
4.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO	24
4.5.1. Decomposição das amostras segundo a norma ASTM D 6357-11	24
4.5.2. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas (MAWD)	25
4.5.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	26
4.5.3.1. Determinação da massa máxima de amostra.....	28
4.5.3.2. Avaliação da solução absorvedora	28
4.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO	28

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	29
5.1. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
5.1.1. Decomposição das amostras segundo a norma ASTM D 6357-11	29
5.1.2. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas (MAWD)	30
5.1.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	32
5.1.3.1. Determinação da massa máxima de amostra.....	32
5.1.3.2. Avaliação da solução absorvedora	36
5.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO	39
5.3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS AVALIADOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	39
6. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptada de Flores <i>et al.</i> , 2007) ¹⁵	13
Figura 2.	Frasco de Schöniger (adaptada de Flores <i>et al.</i> , 2007) ¹⁵	14
Figura 3.	Frasco de quartzo, suporte e tampa de PTFE empregados na decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	16
Figura 4.	a) Forno de micro-ondas comercial Multiwave 3000® (www.anton-paar.com, Anton Paar) e b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição das amostras por MIC.....	19
Figura 5.	Amostra de carvão em forma de comprimido, posicionada na base do suporte de quartzo.....	20
Figura 6.	Amostra de carvão em forma de comprimido, empregada para a decomposição por MIC.....	24
Figura 7.	Amostra de carvão na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.....	26
Figura 8.	Procedimento de pressurização dos frascos com oxigênio.....	27
Figura 9.	Pressão máxima e variação de pressão observadas em função da massa de amostra de carvão A decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial.....	33
Figura 10.	Pressão máxima e variação de pressão observadas em função da massa de amostra de carvão B decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial.....	34
Figura 11.	Pressão máxima e variação de pressão observadas em função da massa de amostra de carvão C decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial.....	35

Figura 12.	Aspecto do comprimido com 1000 mg de carvão C após a decomposição por MIC, mostrando a cinza remanescente após a combustão.....	36
Figura 13.	Resultados obtidos para a amostra de carvão A por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora, após MIC (n = 3).....	37
Figura 14.	Resultados obtidos para a amostra de carvão B por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora, após MIC (n = 3).....	37
Figura 15.	Resultados obtidos para a amostra de carvão C por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora, após MIC (n = 3).....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptada de Knapp, 1991) ²⁴	7
Tabela 2.	Parâmetros operacionais para a determinação de As, Cd e Pb por ICP OES e ICP-MS.....	21
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras pelo método proposto pela norma ASTM D 6357-11.....	25
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por via úmida assistida por micro-ondas.....	26
Tabela 5.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.....	27
Tabela 6.	Concentração de As, Cd e Pb por ICP OES após a decomposição pelo procedimento indicado pela norma ASTM D 6357-11 (n = 3).....	29
Tabela 7.	Concentração de As, Cd e Pb após a decomposição por via úmida em sistema fechado, obtidos por ICP OES e ICP-MS (n = 3).....	31
Tabela 8.	Resultados obtidos para As, Cd e Pb por ICP OES, utilizando diferentes métodos de preparo de amostra (n = 3).....	40
Tabela 9.	Principais parâmetros para a decomposição de carvão, empregando os métodos avaliados - MIC, MAWD e via seca (norma ASTM D 6357-11).....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

1. **ASTM**, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
2. **CRM**, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*.
3. **ICP OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*.
4. **ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*.
5. **MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*.
6. **MAWD**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês *microwave-assisted wet digestion*.
7. **NIST**, do inglês *National Institute of Standards and Technology*.
8. **PTFE**, politetrafluoretileno.
9. **P.A.**, para análise.
10. **PFA**, perfluoralcoxi.
11. **RSD**, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*.

RESUMO

Título: Avaliação de métodos para a determinação de arsênio, cádmio e chumbo em carvão por ICP OES.

Autora: Alessandra Schneider Henn

Orientadora: Prof.^a Dra. Paola de Azevedo Mello

Neste trabalho foram avaliados métodos para o preparo de amostras de carvão com diferentes teores de cinzas, para a posterior determinação de arsênio, cádmio e chumbo por ICP OES. O método indicado pela norma ASTM D 6354-11 foi avaliado como referência. O procedimento consiste na decomposição das amostras por combustão em forno tipo mufla e posterior dissolução das cinzas com ácidos concentrados. Contudo, este método requer grande quantidade de ácidos concentrados e longo tempo para combustão e solubilização, além de ser conduzido em sistema aberto e, portanto, sujeito à perdas de espécies voláteis e à contaminação.

Adicionalmente, foi avaliada a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD). Os resultados obtidos na decomposição dos CRMs apresentaram concordâncias de 95 a 105% com os valores certificados. Neste caso, observou-se que na decomposição das amostras, a recuperação dos analitos independe do teor de cinzas, devido ao uso de HF, que auxilia na decomposição da fração inorgânica. Além disso, a decomposição é conduzida em sistema fechado, minimizando desta forma, a perda de analitos por volatilização.

Alternativamente, a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi investigada, sendo que alguns parâmetros como, massa de amostra e tipo de solução absorvedora (HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) foram avaliados. Os resultados obtidos para As, Cd e Pb utilizando uma solução de HNO_3 e HCl (2:1 v/v) foram significativamente melhores e, portanto, esta foi escolhida como solução absorvedora. Foi possível constatar que a MIC é adequada para a decomposição de amostras de carvão com até 40% de cinzas, sendo que para carvões com maiores teores de cinzas, alguns parâmetros ainda precisam ser avaliados, como por exemplo, a utilização de um agente auxiliar de combustão.

A concordância observada entre os resultados obtidos pelos procedimentos avaliados e a norma indicada pela ASTM para decomposição de carvão e posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES, demonstra a viabilidade da utilização da MAWD e da MIC como métodos alternativos.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil, formado a partir da decomposição parcial de vegetais depositados em bacias sedimentares. Em sua composição, o carvão possui uma grande variedade de constituintes orgânicos, como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de apresentar constituintes inorgânicos, tais como sulfatos, sulfetos, carbonatos e silicatos. A porcentagem de constituintes orgânicos aumenta à medida que o minério se forma, podendo variar de 39 a 96%.^{1,2} Ademais, o carvão pode conter elementos como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, que mesmo em baixas concentrações podem ser considerados tóxicos. Esses elementos podem estar presentes tanto na fração orgânica, quanto na fração inorgânica do carvão, sendo emitidos para a atmosfera na etapa de combustão ou ainda ficando retidos nas cinzas.²⁻⁴

Sob este aspecto, a utilização do carvão como fonte geradora de energia traz consigo a necessidade de conhecimento do teor de contaminantes e, com isso, há o interesse crescente no desenvolvimento de métodos analíticos que sejam rápidos e precisos para a determinação de elementos em baixas concentrações. Entretanto, a determinação de elementos traços em carvão ainda é um desafio, pois o carvão é uma amostra complexa e de difícil decomposição.⁵

Neste sentido, os métodos de combustão têm sido amplamente utilizados, pois permitem a destruição completa da matriz orgânica da amostra, devido às elevadas temperaturas atingidas.^{6,7} Os métodos oficiais propostos pela *American Society for Testing and Materials (ASTM)*,^{8,9} recomendam a decomposição de carvão por combustão em sistema aberto em forno tipo mufla, seguida de solubilização com ácidos concentrados. Entretanto, estes procedimentos apresentam algumas desvantagens, como um longo período de tempo para a preparação da amostra, a necessidade de uso de um grande volume de ácidos concentrados na etapa de solubilização, além da possível perda de elementos por volatilização e/ou projeção da amostra durante a etapa de aquecimento.

Alternativamente, a decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas tem sido bastante utilizada, devido à alta eficiência para a decomposição de amostras, além do uso de pequenas quantidades de reagentes e a minimização de riscos de perdas e/ou contaminação, em comparação com os sistemas abertos.^{6,13-17}

Com o objetivo de minimizar algumas desvantagens dos métodos de combustão em sistemas abertos, foram propostos sistemas fechados de combustão, tais como a bomba de combustão, frasco de combustão de Schöniger e, mais recentemente o método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC).^{10,11,12} Desde o seu desenvolvimento, com o objetivo de combinar as vantagens da radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados, a MIC tem sido utilizada para a decomposição de amostras de natureza orgânica e de difícil decomposição.

Desta forma, no presente trabalho foram avaliados métodos de preparo de amostras alternativos, para decomposição de carvões com diferentes teores de cinzas (15, 40 e 55%). Além da norma ASTM D 6357-11, foram investigadas a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

2. OBJETIVO

Embora existam métodos oficiais para a decomposição de carvão e posterior determinação de As, Cd e Pb, estes possuem algumas limitações, o que requer a busca por métodos alternativos para a determinação desses elementos. O procedimento proposto pela norma ASTM D 6357-11⁸ requer grande quantidade de ácidos concentrados e consiste em um método extremamente moroso. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo avaliar métodos alternativos para a decomposição de carvões com diferentes teores de cinza, para posterior determinação da concentração de As, Cd e Pb por ICP OES, visando um menor consumo de reagentes, além de permitir um menor tempo na etapa de preparo da amostra. Além da norma ASTM D 6357-11, tem-se por objetivo avaliar a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para amostras que contenham elevados teores de cinzas (de 15 a 55%).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil, formado pelo acúmulo e decomposição parcial de grandes quantidades de material vegetal, como restos de plantas acumuladas em pântanos. Movimentos geológicos, como o rebaixamento da terra e inundações provocadas pela elevação do nível das águas de lagos ou do mar, impediram a completa decomposição deste material vegetal.^{1,18} Esses acúmulos de material vegetal sofreram hidrólise pela ação de micro-organismos, originando um agregado de material denominado turfa. Assim, após a perda de água provocada pelo peso da camada inorgânica, a turfa sofreu ação de altas pressões e temperaturas, provocando modificações, que com o passar do tempo, a transformaram em carvão.^{1,18,19}

A principal aplicação do carvão mineral é na geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas, respondendo por 41% do uso da produção total.²⁰ Adicionalmente, a utilização de carvão mineral para a geração de calor a partir da utilização do vapor proveniente de processos industriais, tais como da secagem de produtos, cerâmicas e fabricação de vidros, tem sido proposta como uma alternativa para a produção de energia elétrica.^{1,20}

Os depósitos de carvão mineral podem apresentar diferentes teores de carbono, dependendo da matéria prima de origem, do tempo transcorrido e do processo de transformação pelo qual esta passou. De acordo com esse teor, os carvões podem ser classificados como: linhito (65 - 75%), com alto teor de umidade, inadequado para emprego industrial; hulha (82 - 92%), utilizada principalmente na geração de energia e o antracito (92 - 96%), de uso doméstico.^{1,20} A composição do carvão normalmente é determinada através da análise de caracterização e da análise elementar. A análise de caracterização fornece uma estimativa sobre os resultados de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas enquanto a análise elementar estabelece as percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.^{1,18}

Os resultados destas análises são importantes, pois permitem prever o comportamento do carvão durante a combustão, bem como a qualidade do mesmo.

Teores elevados de carbono fixo e matéria volátil indicam um produto de alta qualidade, enquanto teores elevados de umidade prejudicam a queima do carvão. Entre os elementos constituintes, elevados teores de carbono e hidrogênio proporcionam um melhor rendimento térmico, enquanto que teores elevados de oxigênio diminuem esse rendimento. Adicionalmente, a presença de elevados teores de enxofre, como é o caso dos carvões brasileiros, pode impedir a utilização do carvão bruto, sendo necessário empregar um processo de refino. Na queima do carvão, o enxofre se oxida a dióxido de enxofre (SO₂), podendo reagir com a água, formando o ácido sulfuroso, que é um agente corrosivo.¹

Além de apresentar carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre na sua composição, o carvão pode conter fósforo e halogênios, assim como elementos em concentrações em níveis traços como arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e vanádio.¹⁹

Os elementos que constituem a matriz do carvão normalmente estão associados a compostos inorgânicos, como silicatos, sulfetos, óxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, entre outros, ou a compostos orgânicos.¹⁹ Os modos de ocorrência dos elementos podem influenciar fortemente em seu comportamento durante os vários processos envolvidos na utilização do carvão, deste modo, apresentando impactos ambientais diferenciados. Elementos como arsênio, cádmio e chumbo, podem ser volatilizados e emitidos para a atmosfera na etapa de combustão ou ainda poder ficar retidos nas cinzas, dependendo da forma em que estão ligados ao carvão.^{1,4,19} Alguns desses elementos são considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações, o que tem aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos para sua determinação.^{4,19} Métodos de análise direta, tais como fluorescência de raios-X podem ser utilizados, bem como métodos espectrométricos, tais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A ICP OES é uma técnica robusta e permite a análise multielementar simultânea, proporcionando baixos limites de detecção. Operando em modo convencional, a técnica requer a decomposição prévia da amostra, o que será discutido a seguir.

3.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra à um tratamento adequado para posterior determinação dos elementos de interesse. A determinação de elementos em amostras de natureza orgânica e inorgânica requer, com exceção das técnicas que permitem a análise direta de sólidos, que a amostra esteja na forma de uma solução.²²

A escolha do procedimento de decomposição depende da natureza da amostra, do elemento a ser determinado, da concentração do elemento na amostra, do método que será utilizado para a determinação e da precisão e exatidão desejadas.^{22,23} Adicionalmente, o método de preparo deve ser simples, rápido, empregar pequena quantidade de reagentes, permitir o processamento de um grande número de amostras, evitar perdas do analito e/ou contaminação, bem como produzir resultados precisos e exatos.²³

Os procedimentos de decomposição, mostrados na Tabela 1, foram enumerados de acordo com a classificação proposta por Knapp²⁴. No entanto, serão abordados com maior destaque os métodos de decomposição avaliados neste trabalho, como a decomposição por via úmida em sistema fechado e a decomposição por combustão: a combustão por via seca em forno tipo mufla e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

Tabela 1. Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptada de Knapp, 1991).²⁴

Procedimentos de decomposição de amostras	
Fusão	
Decomposição por via úmida	
<i>Em sistemas abertos</i>	Com aquecimento convencional Aquecimento com radiação micro-ondas
<i>Em sistemas fechados</i>	Com aquecimento convencional Aquecimento com radiação micro-ondas
Combustão	
<i>Em sistemas abertos</i>	Decomposição por via seca em mufla Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio
<i>Em sistemas fechados</i>	Frasco de oxigênio (Schöniger) Bomba de Combustão Combustão iniciada por micro-ondas

3.2.1. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é feita, normalmente, com ácidos concentrados e sob aquecimento.¹⁷ A quantidade de reagente utilizado dependerá da massa, do tipo de matriz, da concentração do analito e da técnica de determinação.^{17,25,26} A maioria dos métodos de decomposição por via úmida envolve a utilização de ácido nítrico como oxidante da matéria orgânica ou da combinação deste com outros reagentes, tais como, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Ademais, pode ser feita a combinação de ácido nítrico e ácido fluorídrico para a decomposição de matrizes orgânicas com elevado teor de sílica.¹⁷

A decomposição pode ser feita em sistemas abertos ou fechados, usando fonte elétrica de aquecimento, como o bloco digestor, ou ainda com o uso da radiação micro-ondas. Contudo, os sistemas abertos de decomposição são mais susceptíveis a erros sistemáticos, tais como digestão parcial da amostra, contaminações oriundas dos frascos ou reagentes utilizados e perdas por volatilização.¹⁷ Além disso, a temperatura alcançada nesses sistemas é limitada pelo ponto de ebulição do ácido. No caso do ácido nítrico, a temperatura não deve exceder 122 °C, o que é insuficiente para a decomposição de algumas amostras de matriz mais complexa, que exigem temperaturas elevadas para a decomposição.^{10,17} Por outro lado, a decomposição em sistemas abertos proporciona maior frequência analítica, além de utilizar equipamentos e materiais relativamente mais baratos. Porém, esse método apresenta limitações quanto à eficiência de decomposição, aos níveis de contaminação dos brancos e à concentração ácida remanescente nos digeridos.^{17,26}

Atualmente, a decomposição de amostras em sistemas fechados tem sido preferencialmente utilizada. Esses sistemas oferecem a vantagem de operação isolada da atmosfera do laboratório, minimizando assim possíveis contaminações. A decomposição da amostra em frascos fechados é assegurada pela ação dos ácidos, a qual é realizado, em pressões superiores à atmosférica, devido ao aumento da pressão causada pela formação de gases durante a decomposição, o que aumenta o ponto de ebulição dos ácidos inorgânicos. Esses métodos são geralmente mais eficientes que os métodos de decomposição em sistemas abertos, pois temperaturas superiores proporcionam a destruição das ligações dos componentes

da matriz de maneira mais efetiva. Além disso, perdas por volatilização são minimizadas e quaisquer contribuições para os níveis de contaminação dos brancos podem ser reduzidas. Ademais, menores quantidades de reagentes são necessárias, em consonância com as recomendações da química verde.^{6,17}

Recentemente, a decomposição em sistemas fechados sob radiação micro-ondas vem sendo utilizada como uma alternativa ao aquecimento convencional. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas e cobrem a faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300000 MHz. Os fornos de micro-ondas comerciais, fabricados para uso doméstico ou para laboratórios, empregam micro-ondas com frequência de 2450 MHz.^{6,12-14,17,26}

A radiação micro-ondas é classificada como não ionizante e promove a movimentação em nível molecular. Como consequência de sua interação com a matéria, promove o alinhamento de moléculas polares no campo elétrico resultando em um rápido aquecimento. O calor gerado pela radiação micro-ondas se deve principalmente a dois efeitos: a rotação de dipolos e a migração iônica.^{12,13,15}

A migração iônica representa a migração de íons dissolvidos e a interação destes com o solvente quando um campo elétrico é aplicado, gerando calor devido à resistência que o íon encontra ao ser induzido pelo campo elétrico.^{6,12-15,17,26} O fenômeno de rotação de dipolos refere-se ao efeito que o campo elétrico oscilante das micro-ondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente. Quando o campo elétrico é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para a orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. O aquecimento gerado no processo depende do tempo de relaxação das moléculas (tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da substância), sendo que o tempo de relaxação é dependente da temperatura e da viscosidade da substância. O aquecimento rápido e eficiente gerado pela radiação micro-ondas se deve ao fato da alta frequência de alinhamento e desordem das moléculas.^{6,12-14,17,26}

Os frascos utilizados na decomposição em sistema fechado sob radiação micro-ondas devem ser transparentes às mesmas, quimicamente inertes e resistir a altas temperaturas e pressões. Os materiais mais empregados são o PTFE (politetrafluoretileno), PFA (perfluoralcoxi) e o quartzo.¹⁵

A decomposição de carvão em sistema fechado por radiação micro-ondas, foi proposta por Xiao Li *et al.*²⁷ para posterior determinação de As e Se por ICP-MS. Para a decomposição de 50 mg de carvão foram usados 2 mL de ácido fluorídrico (40%) e 5 mL de ácido nítrico (65%). Para diminuir as interferências poliatômicas de massa-carga (m/z) 75 ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) e 78 ($^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$), uma mistura de hélio e hidrogênio foi usada na célula de colisão. O método se mostrou adequado para a determinação de As e Se em carvão, com limites de detecção de 0,024 e 0,095 $\mu\text{g L}^{-1}$ para As e Se, respectivamente.

3.2.2. Decomposição por combustão

A combustão é uma reação química que geralmente envolve dois componentes, um combustível e um oxidante. A combustão de uma substância orgânica é uma reação exotérmica complexa que resulta principalmente na liberação de CO_2 e H_2O . A combustão em sistemas abertos permite a oxidação da matéria orgânica, quando oxigênio é continuamente fornecido ao processo. Em sistemas fechados, a pressão e a temperatura resultantes são dependentes da massa de amostra, da pressão de oxigênio, das dimensões dos frascos e da taxa de reação entre a matriz orgânica e o oxigênio.^{10,28}

Em geral, o ponto de partida de uma reação de combustão é a ignição. Esse processo ocorre quando a reação de oxidação é acelerada e os reagentes são consumidos rapidamente. Durante esse processo é comum observar a emissão de luz branca, devidos às transições eletrônicas que ocorrem entre átomos, íons e radicais.^{28,29}

A seguir, diferentes métodos de decomposição por combustão serão abordados. Esses métodos são relativamente simples, envolvendo a ação direta do oxigênio como oxidante da matéria orgânica. Após a combustão, os analitos que podem estar presentes como compostos não voláteis, gasosos ou volatilizados, podem ser dissolvidos em uma solução adequada à natureza dos analitos e posteriormente pode ser feita a determinação.¹⁰

3.2.2.1. Métodos de combustão em sistemas abertos

A combustão em sistemas abertos tem sido amplamente utilizada para a decomposição de amostras contendo majoritariamente carbono. Provavelmente, o sistema mais utilizado seja a combustão por via seca em forno tipo mufla. Este sistema consiste basicamente em aquecer a amostra a temperaturas de, aproximadamente, 500 °C em um cadinho de material apropriado, por exemplo, como a platina. O oxigênio presente na atmosfera pode atuar como agente oxidante e o resíduo proveniente da queima consiste em óxidos de metais, sulfatos não voláteis, silicatos, nitratos, entre outros constituintes. Após a decomposição é feita a solubilização das cinzas resultantes com o uso de um ácido apropriado ou de uma mistura de ácidos.⁷

A principal vantagem da combustão por via seca é a possibilidade de decomposição de elevada massa de amostra e a dissolução das cinzas resultantes em um pequeno volume de ácido.^{6,7} Entretanto, apesar da simplicidade da técnica, elementos que podem ser convertidos em uma forma volátil são facilmente perdidos durante a decomposição. Outro é a ocorrência de reação entre o analito e o material do cadinho, sendo que o analito pode ficar adsorvido nas paredes do recipiente. Além disso, pode haver perda da amostra por projeção, se o aumento da temperatura for efetuado rapidamente.⁷

Em alguns casos, os procedimentos de decomposição são mais eficientes quando alguns aditivos são misturados à amostra antes de ser decomposta. Decomposições por via seca, acompanhadas da adição de outro reagente (além do oxigênio) servem para acelerar a oxidação, evitar a volatilização de certos componentes das cinzas ou prevenir reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho.⁷ Os aditivos mais comuns são agentes oxidantes, tais como o ácido nítrico ou outro nitrato apropriado. As perdas devido à volatilização podem ser evitadas, em alguns casos, pela adição de ácido sulfúrico. Nesse caso, por exemplo, os cloretos voláteis, tais como $PbCl_2$ e $CdCl_2$, são convertidos em sulfatos não voláteis.^{6,29}

Para a decomposição do carvão, existem algumas normas oficiais recomendadas pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para a determinação de arsênio, cádmio e chumbo, dentre outros elementos. Estas se

baseiam na decomposição por combustão em sistema aberto.^{8,9} No procedimento indicado pela norma ASTM D6357-11,⁸ a fração orgânica da amostra é queimada em um forno tipo mufla a 500 °C durante 4 h. Após, as cinzas restantes são decompostas em uma mistura de água-régia e ácido fluorídrico concentrado a 150 °C. A mistura ácida é evaporada e o sólido remanescente é dissolvido em ácido nítrico 1% (v/v). A concentração de arsênio, cádmio e chumbo nas amostras pode ser determinada por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3.2.2.2. Métodos de combustão em sistemas fechados

Os sistemas fechados de combustão são representados principalmente por dois métodos clássicos: a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger.¹⁰ Atualmente, o método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) pode ser considerado uma tendência na área de preparo de amostras, principalmente para amostras de difícil decomposição tais como produtos petroquímicos,³⁰⁻³² solo³³ e carvão.³¹

3.2.2.2.1. Bomba de combustão

No procedimento utilizando a bomba de combustão, as amostras são decompostas dentro de um frasco de aço na presença de excesso de oxigênio e os produtos gasosos gerados são absorvidos em uma solução apropriada. Em geral, a decomposição da matéria orgânica é efetiva e ocorre em poucos minutos.^{10,28} Na Figura 1 são mostradas as principais partes que constituem a bomba de combustão.

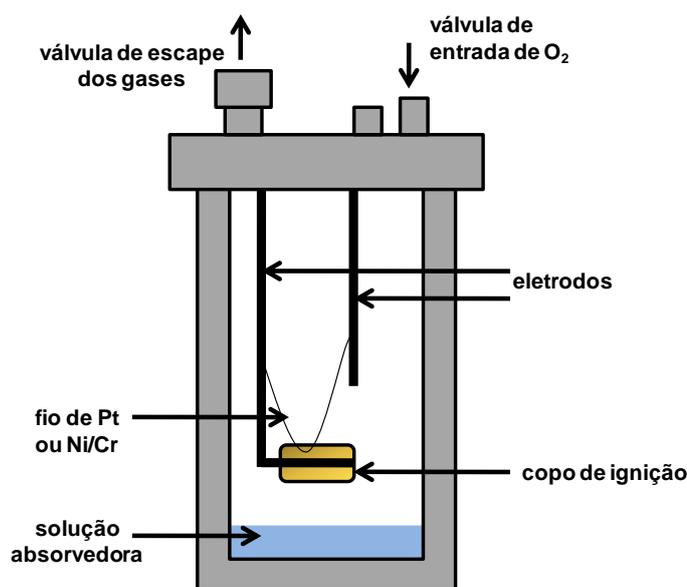


Figura 1. Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptada de Flores *et al.*, 2007).¹⁰

Em comparação com outros sistemas, a principal vantagem da utilização de bombas de combustão é que estas permitem que massas relativamente elevadas de amostra sejam completamente decompostas (até 1,5 g). Porém, riscos de contaminação podem estar associados à solução absorvedora e também, devido às partes metálicas do recipiente de decomposição, o que é crítico, sobretudo, na determinação de metais.^{10,28,29} Outra desvantagem da bomba de combustão é o fato de não permitir uma etapa de refluxo, sendo necessária a lavagem manual do frasco, após a abertura do sistema. Ainda, o uso da bomba de combustão permite a queima de apenas uma amostra por ciclo de decomposição.^{10,28,29,34-36} Tendo em vista a grande dificuldade de decomposição utilizando outros métodos, a decomposição usando a bomba de combustão tem sido proposta especialmente para a decomposição de carvão.

Dias *et al.*³⁵ utilizaram a bomba de combustão para a decomposição de carvão para a determinação de As por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). O procedimento se mostrou adequado para a decomposição de até 1,5 g de amostra, utilizando ácido nítrico diluído ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$) como solução absorvedora e pressão de oxigênio de 25 atm. Os resultados obtidos para materiais de referência certificado (CRMs) apresentaram concordância acima de 95% com os valores certificados.

A bomba de combustão também foi utilizada por Lindahl *et al.*³⁶ para decomposição de carvão e posterior determinação de elementos traço, tais como berílio, cromo, cobre, chumbo, manganês, níquel, vanádio e zinco por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Foram decompostos até 1,2 g de amostra utilizando como solução absorvedora 10 mL de HNO₃ 10% (v/v). Os resultados obtidos para os CRMs foram concordantes com os valores certificados.

3.2.2.2. Frasco de Schöniger

Baseado no trabalho pioneiro de Berthelot, a decomposição por combustão utilizando o frasco de oxigênio foi proposta por Hempel em 1892.³⁷ Entretanto, apenas depois do trabalho de Schöniger¹¹ em 1955, que reduziu o método a um procedimento em microescala, esse método começou a ser utilizado para diversas aplicações.

Nesse método, a amostra é envolvida por um papel de filtro (geralmente com baixo teor de cinzas) e posicionada em um suporte de platina. Após a ignição, o frasco, contendo a solução absorvedora e preenchido com oxigênio à pressão atmosférica, é rapidamente invertido, para que a solução absorvedora faça a vedação do sistema, impedindo a perda dos gases emitidos pela combustão.^{10,28} Na Figura 2 são mostradas as principais partes que constituem o frasco de Schöniger.

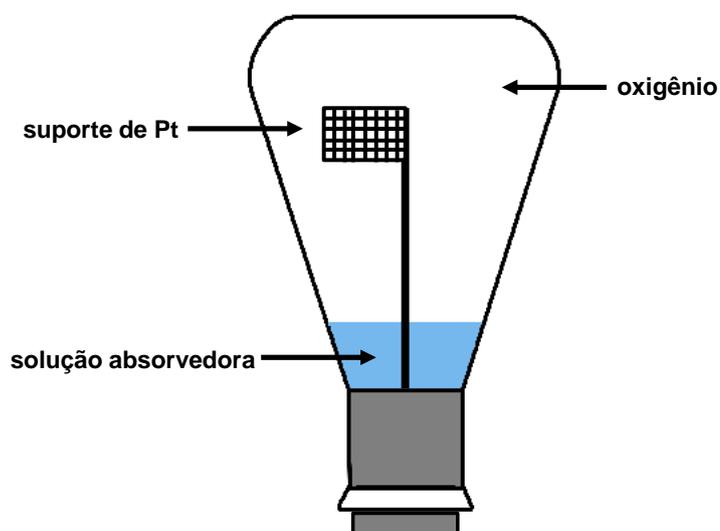


Figura 2. Frasco de Schöniger (adaptada de Flores *et al.*, 2007).¹⁰

As principais vantagens da decomposição utilizando o frasco de Schöniger são a rapidez, a simplicidade e o baixo custo da instrumentação. Porém, esse método pode ser aplicado apenas para uma amostra por vez e, ao contrário da bomba de combustão, apenas uma pequena massa de amostra pode ser decomposta, o que é uma grande limitação para a determinação de elementos em baixas concentrações. Ademais, o procedimento necessita atenção contínua do operador e algumas fontes de contaminação podem estar relacionadas ao tipo de papel utilizado para envolver a amostra.^{10,28,29}

Uma aplicação do frasco de Schöniger para a decomposição de carvão foi proposta por Geng *et al.*³⁸ para a determinação de mercúrio por espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS). Foram decompostos 50 mg de amostra utilizando como solução absorvedora 5 mL de uma solução de KMnO_4 0,01 mol L^{-1} e H_2SO_4 3% (v/v). Após a combustão, o frasco foi agitado durante 2 minutos e deixado em repouso por mais 20 minutos. O KMnO_4 restante em solução foi decomposto pela adição de uma solução de NH_3OHCl (20 g L^{-1}). A solução foi filtrada e o filtrado analisado. Os resultados obtidos para os CRMs tiveram concordância acima de 99% com os valores certificados.³⁸

3.2.2.2.3. Combustão iniciada por radiação micro-ondas

A combustão iniciada por micro-ondas foi proposta em 2004¹² com o objetivo de combinar as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas com as da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e o frasco de Schöniger.¹⁰ Dentre as características da combinação destas técnicas estão os baixos valores de brancos, a economia de tempo, o emprego de materiais inertes, o emprego de frascos de alta pressão, os baixos teores de carbono residual, o emprego de elevadas massas de amostra, a obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação e o mínimo consumo de reagentes.^{29,31}

De maneira geral, a decomposição é feita por combustão em frascos fechados pressurizados com oxigênio e a ignição é feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os produtos voláteis são absorvidos em uma solução apropriada e, quando necessária, uma etapa de refluxo pode ser aplicada, para

garantir a recuperação quantitativa dos elementos. Esta técnica consiste na adaptação das tampas dos frascos do sistema de micro-ondas (*Multiwave 3000*[®], Anton Paar GmbH, Áustria) originalmente desenvolvido para a decomposição por via úmida em sistema fechado.^{10,12,28}

Os frascos de quartzo, bem como seu sistema de controle de pressão e temperatura, são utilizados sem a necessidade de modificações do sistema original. Para o procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo é inserido no interior do frasco de decomposição e este serve tanto como suporte para a amostra, como para a proteção da tampa, que é feita de PTFE.^{10,28} Outros modelos de suportes foram avaliados por Mesko³⁹ para a decomposição de amostras biológicas e posterior determinação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS). O suporte, mostrado na Figura 3, foi desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria e é empregado para vários tipos de matriz.



Figura 3. Frasco de quartzo, suporte e tampa de PTFE empregados na decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.

O procedimento de decomposição por MIC consiste, basicamente, em pesar a amostra, geralmente na forma de comprimido e colocá-la na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} (iniciador do processo de combustão). Após, o suporte com a amostra é inserido no frasco de decomposição, o qual é fechado e pressurizado com oxigênio (cerca de 20 bar). A mesma válvula usada para aliviar a pressão após a digestão por via úmida, é também usada para a pressurização dos frascos. O rotor, com até oito frascos de decomposição é levado à cavidade do forno e a radiação é aplicada a uma potência de até 1400 W, para dar início ao processo de combustão.^{10,28,29}

Dentre as vantagens do sistema de combustão iniciada por micro-ondas, destaca-se a possibilidade de aplicação de uma etapa de refluxo. Para isto, o programa de irradiação é continuado após a ignição. Com o refluxo, é possível uma lavagem efetiva das paredes internas do frasco de decomposição, bem como do suporte que contém a amostra.^{29,39}

O procedimento de decomposição por MIC foi aplicado anteriormente para a decomposição de amostras de matriz orgânica como amostras biológicas³⁹, fármacos⁴⁰ e produtos petroquímicos³⁰⁻³².

No caso da decomposição de carvão, Flores *et al.*⁴¹ utilizaram a MIC para a posterior determinação de halogênios por cromatografia de íons (IC). Neste trabalho foram decompostos 500 mg de carvão utilizando 6 mL de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L^{-1} como solução absorvedora. Pode-se destacar que as recuperações obtidas para os halogênios foram próximas a 100%, evidenciando que não houve perdas durante a decomposição.⁴¹

Outra aplicação da MIC para amostras de difícil decomposição, e com elevado teor de matéria inorgânica, foi demonstrada no trabalho desenvolvido por Picoloto *et al.*³³. Neste trabalho, foi utilizada a MIC para decomposição de amostras de solo para a posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES e ICP-MS. As amostras foram misturadas com celulose microcristalina e prensadas na forma de comprimidos. Os analitos foram absorvidos em 6 mL de solução ácido diluída (HNO_3 2 mol L^{-1} e HCl 2 mol L^{-1}). A concordância dos resultados obtidos com o método proposto com os valores dos materiais certificados foi maior que 95%.

Desta forma, com base no emprego da MIC para amostras orgânicas, foi feita a avaliação da possibilidade de uso desse método para amostras de carvão

contendo teores relativamente elevados de cinzas (de 15 a 55%) para posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES. Também, como alternativa ao método da ASTM, a MAWD foi também avaliada.

4.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a decomposição das amostras por MIC foi utilizado um sistema de micro-ondas (*Multiwave 3000[®]*, *Microwave Sample Preparation System*, www.anton-paar.com, Anton Paar) como mostrado na Figura 4. Para a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas o mesmo equipamento foi utilizado. O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência foram de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. O sistema possui sensores de temperatura e pressão que permitem o monitoramento destes parâmetros durante a decomposição.

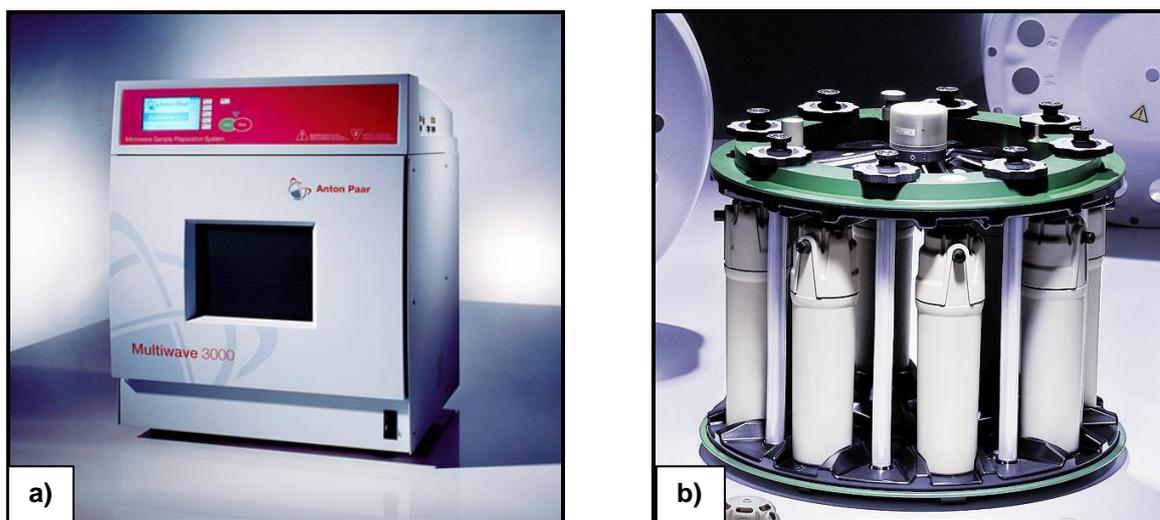


Figura 4. (a) Forno de micro-ondas comercial *Multiwave 3000[®]* (www.anton-paar.com, Anton Paar) e (b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição das amostras por MIC.

Na decomposição por MIC, foi utilizado um suporte de quartzo que é inserido no interior do frasco. A amostra, no formato de um comprimido, foi colocada sobre o papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo, conforme mostra a Figura 5.

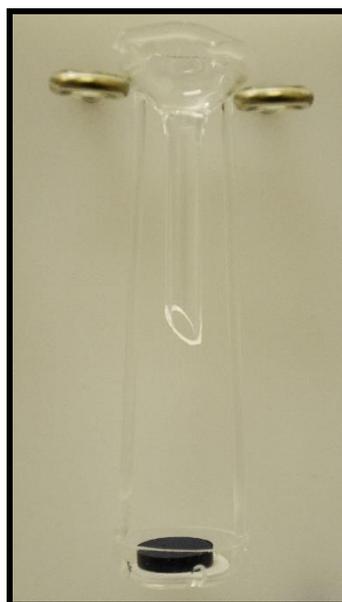


Figura 5. Amostra de carvão (500 mg) em forma de comprimido, posicionada na base do suporte de quartzo.

A determinação de As, Cd e Pb foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, 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*). Alternativamente, a concentração de As, Cd e Pb foi determinada em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (*Elan DCR II, Perkin Elmer SCIEX, Canadá*), equipado com nebulizador concêntrico (*Meinhard®*, EUA), câmara de nebulização ciclônica (*Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália*) e tocha de quartzo com tubo injetor com diâmetro interno de 2 mm.

O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, White Martins, Brasil). Os parâmetros operacionais utilizados para a determinação dos analitos por ICP OES e por ICP-MS estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros operacionais para a determinação de As, Cd e Pb por ICP OES e por ICP-MS.

Parâmetros	ICP OES	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1500	1300
Vazão de argônio principal (L min ⁻¹)	12	15
Vazão de argônio auxiliar (L min ⁻¹)	1	1,2
Vazão de argônio do nebulizador (L min ⁻¹)	1	1,08
Cone de amostragem e “Skimmer”	-	Pt
m/z monitorados	-	⁷⁵ As
	-	¹¹³ Cd
	-	²⁰⁸ Pb
Linha de emissão (nm)	As 189,042	-
	Cd 226,502	-
	Pb 220,353	-

As amostras foram maceradas em gral de porcelana, secas em estufa convencional com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/2ND, Brasil) e prensadas em prensa hidráulica (*Specac, Manual Hydraulic Press*, 15 ton, Inglaterra). Para a avaliação da norma ASTM 6357-11 foi utilizado um forno tipo mufla (Modelo L0913, Jung[®]) e cadinhos de platina.

Todos os procedimentos de pesagem foram feitos em uma balança analítica (*Shimadzu*, modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. Um banho de ultrassom (*Elmasonic*, modelo P 120 H, Alemanha) foi utilizado para a descontaminação do papel filtro, usado como auxiliar no processo de combustão, e estes foram secos em capela de fluxo laminar (Veco do Brasil, modelo CFLH 12, www.veco.com.br, Brasil). Para o procedimento de enriquecimento das amostras foi utilizado um agitador mecânico (*Retsch KG*, Alemanha).

4.2. REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em coluna de troca iônica e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q® (*Milli-Q® Ultrapure Water Purification System*, Millipore, EUA), com resistividade final de 18,2MΩ cm.

O ácido nítrico concentrado P.A. (65%, 1,39 g cm⁻³, Merck, Alemanha) utilizado na decomposição das amostras por via úmida e como solução absorvedora na decomposição por MIC foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição, em sistema de destilação de quartzo (modelo duoPUR, *Subboiling Distillation System*, Milestone, Itália). Ácido fluorídrico concentrado P.A. (40%, 1,13 g cm⁻³, Merck, Alemanha) foi utilizado na decomposição por via úmida e na decomposição por via seca. Também foi utilizado ácido clorídrico concentrado P.A. (37%, 1,19 g cm⁻³, Merck, Alemanha) na decomposição por via seca e como solução absorvedora na combustão iniciada por radiação micro-ondas. Nitrato de amônio P.A. (ACS, Merck, Brasil) foi utilizado como iniciador de combustão, na forma de uma solução (6 mol L⁻¹), preparada a partir da dissolução do sal em água purificada.

As soluções de calibração, para determinação dos metais por ICP OES e por ICP-MS, foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 10 mg L⁻¹ (SCP33MS, *SCP Science*, Canadá) em ácido nítrico 5% (v/v). Para a determinação do teor de carbono, as soluções de calibração foram feitas a partir da dissolução de ácido cítrico P.A (Vetec, Brasil, www.vetecquimica.com.br) em água purificada. Como padrão interno, foi utilizada uma solução de referência de ítrio (*Spex Certi Prep*®, 1001,5 ± 3 mg L⁻¹ em HNO₃ 0,28 mol L⁻¹, EUA). Ademais, uma solução monoelementar de cádmio de 1000 mg L⁻¹ foi utilizada para o procedimento de enriquecimento das amostras de carvão. Oxigênio, com pureza de 99,998% (White Martins, Brasil) foi utilizado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas.

4.3. MATERIAIS DIVERSOS

A vidraria utilizada e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em ácido nítrico 5% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e, posteriormente, lavados com água purificada.

O papel filtro (*Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha*) foi descontaminado através da imersão do material em ácido nítrico 20% (v/v), por 20 min em banho de ultrassom e, posteriormente, lavado com água e seco em capela de fluxo laminar, durante 2 h.

Os frascos de quartzo do forno de micro-ondas e os suportes para as amostras usados no sistema de combustão foram descontaminados com ácido nítrico concentrado e aquecimento em forno de micro-ondas, usando o seguinte programa de aquecimento: *i*) 1400 W por 10 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).

4.4. AMOSTRAS

As amostras de carvão mineral (Carvão A, B e C) utilizadas neste trabalho foram provenientes de reservas dos estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul. As amostras A, B e C contêm cerca de 15, 40 e 55% de cinzas, respectivamente. Todas as amostras foram maceradas em gral de porcelana previamente descontaminado com HNO₃.

Inicialmente, para a determinação de Cd foi feito um enriquecimento das amostras, devido à baixa concentração deste elemento. Para isso, 300 µL de solução monoelementar de Cd 1000 mg L⁻¹ e 15 mL de água ultrapura foram adicionadas em um frasco de polipropileno contendo 25 g de amostra. Após, essa mistura foi submetida à agitação mecânica por 4 horas. Finalmente as amostras foram secas em estufa com circulação de ar, a temperatura de 80 °C, por aproximadamente, 3 horas.

Para a decomposição por via úmida e pelo método indicado pela norma ASTM D 6357-11, as amostras foram pesadas em papel de pesagem e inseridas no frasco de decomposição e cadinho de platina, respectivamente. Para a

decomposição por MIC as amostras foram prensadas (2 toneladas) na forma de comprimidos com 13 mm de diâmetro (Figura 6) por 1 min.

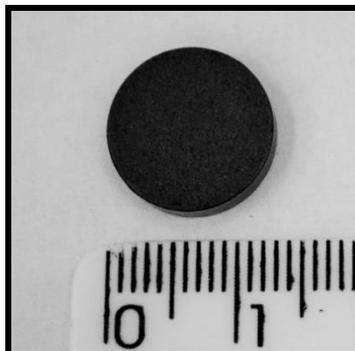


Figura 6. Amostra de carvão em forma de comprimido, empregada para a decomposição por MIC.

Adicionalmente, para avaliar o método de decomposição por via úmida, materiais de referência certificado (CRMs), produzidos pela *National Institute of Standards and Technology* (NIST, EUA, www.nist.gov) NIST 1632c (*Trace elements in coal - bituminous*) e pela *Metallurgical and Geological Certified Reference Materials* (Mintek, www.mintek.co.za), SARM 19 (*Coal, O. F. S.*) foram utilizados.

4.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

4.5.1. Decomposição das amostras segundo a norma ASTM D 6357-11

Foram pesados, aproximadamente, 5 g da amostra de carvão A e 3 g das amostras de carvão B e C, diretamente em cadinhos de platina. Após, estes foram colocados no interior de um forno tipo mufla e a combustão foi feita seguindo o programa de aquecimento mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras pelo método proposto pela norma ASTM D 6357-11.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	300	60	-
2	500	60	120

Após a completa decomposição da amostra, as cinzas foram pesadas, transferidas para frascos de PTFE e dissolvidas com 20 mL de água régia e 20 mL de ácido fluorídrico concentrado, a 150 °C, por, aproximadamente, 6 h. Após a evaporação da mistura ácida, a reconstituição foi feita com 1 mL de ácido nítrico e 20 mL de água ultrapura e a mistura foi aquecida a 100 °C por 1 h. A solução foi transferida para um frasco de polipropileno (50 mL) e diluída com água ultrapura até 25 mL.

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

Para o procedimento de decomposição por MAWD, 250 mg de amostra foram transferidos para frascos de PTFE. A seguir, foi feita a adição de 7 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido fluorídrico. Os frascos de PTFE foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno. Após serem submetidos ao programa de aquecimento, mostrado na Tabela 4, o conteúdo dos frascos foi transferido para frascos de polipropileno (50 mL) e diluído a 30 mL para posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES. Os CRMs também foram decompostos utilizando o mesmo procedimento descrito acima, porém a determinação de As, Cd e Pb foi feita por ICP-MS.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MAWD.

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

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

O procedimento de decomposição por MIC, avaliado neste trabalho, foi feito utilizando um suporte de quartzo para a amostra, desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria (discutido no Item 3.2.2.2.3). O suporte contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com 50 μl de NH_4NO_3 (6 mol L^{-1}) e as amostras foram inseridos no interior do frasco de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora, conforme mostrado na Figura 7.



Figura 7. Amostra de carvão na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.

O sistema foi fechado, os frascos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio através do orifício de entrada e saída dos gases (pressão de 20 bar durante 1 min), como mostrado na Figura 8.



Figura 8. Procedimento de pressurização dos frascos com oxigênio.

Após a pressurização, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a decomposição por MIC está mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	1400	-	5
2	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar

Após o final do programa de aquecimento e resfriamento dos frascos, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão dos frascos foi lentamente aliviada a partir da abertura da válvula de escape dos gases. A seguir, o conteúdo do frasco foi transferido para frascos de polipropileno e a parede do frasco de quartzo e o suporte foi lavado com água ultrapura, até resultar em um volume final de 30 mL.

4.5.3.1. Determinação da massa máxima de amostra

A determinação da capacidade máxima de amostra passível de ser decomposta usando o procedimento avaliado (MIC) foi feita através de uma correlação entre a massa de amostra submetida à decomposição e a pressão máxima atingida no momento da combustão. Esta avaliação foi realizada para as amostras de carvão A, B e C, devido à diferença no teor de cinzas. Através desse procedimento foi possível estabelecer a capacidade máxima de amostra que pode ser decomposta no sistema, respeitando a pressão máxima de operação (80 bar).

4.5.3.2. Avaliação da solução absorvedora

A escolha da solução absorvedora mais adequada para absorção do analito liberado após a combustão foi feita utilizando 6 mL de HNO₃ concentrado e 6 mL de uma solução de HNO₃ e HCl (2:1 v/v).

4.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO

A determinação do teor de carbono das amostras decompostas foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, utilizando-se as linhas de emissão do carbono em 247,857 e 193,025 nm. As soluções de referência foram preparadas dissolvendo-se ácido cítrico em água. Ítrio foi utilizado como padrão interno, o qual foi adicionado às amostras e padrões a uma concentração final de 1 mg L⁻¹ e monitorado a 371,030 nm. A remoção do CO₂ das amostras e padrões foi feita purgando-se as soluções com argônio durante 2 minutos antes das determinações.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1. Decomposição das amostras segundo a norma ASTM D 6357-11

A decomposição das amostras de carvão foi feita por via seca em um forno tipo mufla conforme a norma ASTM D 6357-11, seguida de uma dissolução ácida. Posteriormente foi feita a determinação de As, Cd e Pb por ICP OES.

Na primeira etapa do procedimento, foram pesados, aproximadamente, 5 g do carvão A e 3 g dos carvões B e C, diretamente em cadinhos de platina, os quais foram colocados em um forno tipo mufla e decompostos a 500 °C. No caso da decomposição do carvão A, essa etapa teve duração de mais de 12 horas, por se tratar de uma amostra com alto teor de matéria orgânica (aproximadamente 85 %). Para as amostras B e C, que possuem alto teor de cinzas, esse processo teve duração de aproximadamente 5 horas. Na etapa seguinte, as cinzas provenientes da queima foram dissolvidas com 20 mL de água régia e 20 mL de ácido fluorídrico concentrado e essa mistura foi aquecida a 150 °C até a evaporação. Essa etapa teve duração de aproximadamente 6 h, totalizando cerca de 11 a 18 h, somente para a etapa de preparo.

Os resultados obtidos para As, Cd e Pb por ICP OES, após a decomposição das amostras segundo a norma ASTM D 6357-11, estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Concentração de As, Cd e Pb nos carvões A, B e C determinadas por ICP OES após a decomposição segundo a norma ASTM D 6357-11 (n = 3).

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

Com a aplicação do método proposto na norma ASTM D 6357-11, foi possível observar que este apresenta baixa frequência analítica, devido ao fato de apenas uma amostra (em triplicada + brancos) ser decomposta por vez, além de necessitar de um longo período de tempo para a decomposição completa. Ademais, esse método utiliza uma grande quantidade de ácidos concentrados na etapa de dissolução das cinzas e necessita de observação constante do operador, além de tratar-se de um sistema aberto de decomposição, portanto, sujeito a perdas por volatilização e à contaminação.

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

O procedimento de decomposição por via úmida, descrito no item 4.5.2 (*Materiais e Métodos*) foi avaliado para a decomposição dos carvões e de CRMs, visando a posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES. Para o procedimento, as amostras e CRMs foram pesados (250 mg) e foram adicionados 7 mL de HNO₃ e 1 mL de HF. Os frascos foram fechados e levados para o interior da cavidade do forno de micro-ondas para a decomposição. O programa de irradiação teve duração de 70 minutos, incluindo 20 minutos para o resfriamento.

Devido à baixa concentração de Cd nos CRMs, sua determinação foi feita por ICP-MS. Os resultados obtidos para a concentração de As, Cd e Pb após a decomposição estão mostrados na Tabela 7, assim como os valores certificados e os valores obtidos segundo a norma ASTM D 6357-11.

Tabela 7. Concentração de As, Cd e Pb obtidas por ICP OES e ICP-MS, após a decomposição dos carvões por MAWD (n=3).

Amostra	Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ASTM D 6357-11) ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Carvão A	As	6,00 \pm 0,45	6,35 \pm 1,04
	Cd	9,55 \pm 1,21	6,59 \pm 1,07
	Pb	20,8 \pm 1,0	19,8 \pm 1,5
Carvão B	As	6,87 \pm 0,91	8,03 \pm 1,32
	Cd	12,3 \pm 1,2	9,24 \pm 1,03
	Pb	16,4 \pm 1,4	15,8 \pm 1,9
Carvão C	As	4,24 \pm 0,43	5,27 \pm 1,06
	Cd	10,3 \pm 0,8	6,57 \pm 1,09
	Pb	6,09 \pm 0,73	5,74 \pm 1,01
NIST 1632c	As	5,12 \pm 1,19*	6,18 \pm 0,27**
	Cd	0,073 \pm 0,014*	0,072 \pm 0,007**
	Pb	3,98 \pm 0,60*	3,79 \pm 0,07**
SARM 19	As	6,39 \pm 0,18*	7 (6-8)***
	Cd	0,164 \pm 0,01*	-
	Pb	20,2 \pm 0,3*	20 (17-23)***

* ICP-MS, ** valor de referência certificado, *** intervalo de concentração informado

Como pode ser observado na Tabela 7, as concentrações de As e Pb obtidas para os carvões A, B e C após a decomposição por MAWD foram concordantes (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) com os valores obtidos após a decomposição pelo método proposto pela ASTM. Contudo, as concentrações de Cd obtidas após a decomposição das três amostras por via úmida foram significativamente maiores (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) quando comparadas com o método oficial. Essa diferença pode ser um indício de que tenham ocorrido perdas por volatilização no procedimento indicado pela ASTM. Porém, cabe ressaltar que foi feito um enriquecimento das amostras com Cd, de maneira que o mesmo provavelmente não se encontra ligado à matriz da amostra.

Ademais, não foram constatadas perdas de As e Pb, possivelmente porque estes elementos devem estar ligados à fração inorgânica do carvão. Nesse sentido, experimentos adicionais precisam ser feitos para avaliar se este elemento é de fato perdido por volatilização segundo este procedimento.

Além disso, os resultados obtidos para As, Cd e Pb após a decomposição dos CRMs por via úmida, apresentaram concordâncias entre 95 e 105 % com os valores certificados. Desta forma, o procedimento de decomposição por MAWD mostrou-se adequado para a decomposição de carvões com diferentes teores de cinzas, para a posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES.

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

O sistema de combustão iniciada por micro-ondas avaliado neste trabalho foi previamente aplicado para a decomposição de amostras biológicas,^{39,42,43} fármacos,⁴⁰ petróleo e frações,^{30-32,44} solo,³³ carvão,³¹ entre outros. Desta forma, no presente trabalho, algumas condições estabelecidas em trabalhos anteriores, como o tipo, o volume e a concentração do iniciador para a combustão das amostras não foram avaliadas. Portanto, como iniciador de combustão foram utilizados 50 µL de uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . A pressão de oxigênio utilizada para pressurização dos frascos foi de 20 bar.^{12,39}

O suporte de quartzo utilizado foi o mesmo proposto por Mesko³⁹ (Figura 5 - Materiais e Métodos). Dentre as vantagens oferecidas pelo uso deste suporte está o funil na parte superior que permite a lavagem efetiva da base, auxiliando na limpeza e recuperação quantitativa dos analitos e protege a tampa do frasco, que é fabricada em PTFE. Adicionalmente, a base do suporte possui ranhuras que facilitam o contato do material com o oxigênio presente no frasco, auxiliando o processo de combustão.

5.1.3.1. Determinação da massa máxima de amostra

Inicialmente, um estudo foi feito para avaliar a massa máxima de amostra que pode ser decomposta no sistema, sem riscos operacionais. Estes ensaios foram feitos para investigar a maior massa de carvão que poderia ser decomposta com o

objetivo de diminuir o limite de quantificação do método avaliado. Devido ao fato de as amostras possuírem teores de cinzas diferentes, estes ensaios foram feitos para as três amostras de carvão. Estes estudos foram feitos mantendo fixa a pressão inicial de 20 bar de O_2 , utilizando 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador, 6 mL de água como solução absorvedora e 1400 W de irradiação, durante 1 min. A pressão máxima atingida no sistema, bem como a variação de pressão foram monitorados, e os resultados obtidos para o carvão A estão mostrados no gráfico da Figura 9.

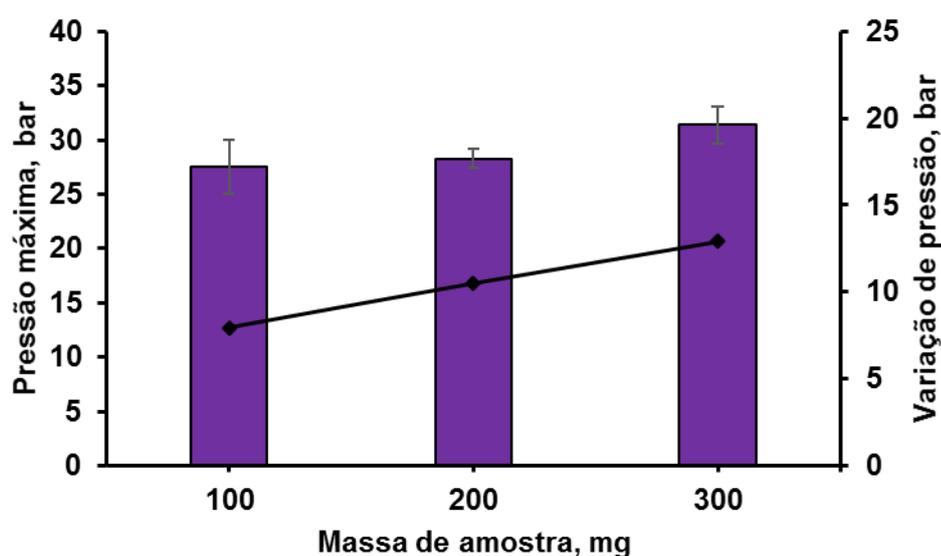


Figura 9. Pressão máxima (barras) e variação de pressão (linha) observadas em função da massa de amostra de carvão A decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial ($n = 3$).

Como pode ser observado na Figura 9, para a decomposição de 300 mg da amostra de carvão A, a pressão máxima foi de 31,4 bar, representando um aumento de pressão de 11,4 bar no momento da combustão. Dessa forma, sob essas condições, a segurança operacional do sistema é assegurada, devido à pressão máxima atingida representar apenas 39% do limite do sistema (80 bar).

Considerando o aumento de pressão observado quando 300 mg de amostra foi decomposta, foi avaliada a decomposição utilizando 400 mg de amostra. Porém, na decomposição de 400 mg de amostra houve um aumento brusco da pressão, o que levou a danos na tampa de PTFE. Tal fato pode estar relacionado à composição do carvão A, que contém o maior teor de matéria orgânica dentre os que estão

sendo avaliados, explicando a pressão elevada na sua decomposição. Assim, por motivo de segurança operacional, foram utilizados 300 mg de amostra do carvão A para experimentos subsequentes.

A partir dos resultados obtidos para a amostra de carvão B, mostrados na Figura 10, pode-se verificar que mesmo utilizando massas elevadas de amostra (500 mg), a pressão máxima atingida foi de 32,5 bar, o que representa 40% da pressão máxima de operação do equipamento (80 bar). Entretanto, quando foi utilizada a massa de amostra de 600 mg, a combustão não foi completa, o que pode ser evidenciado pela diminuição na pressão máxima observada no sistema e pelo comprimido de amostra ter se apresentado apenas parcialmente alterado após a finalização do programa. Dessa forma, foram utilizados 500 mg de amostra do carvão B nos experimentos seguintes.

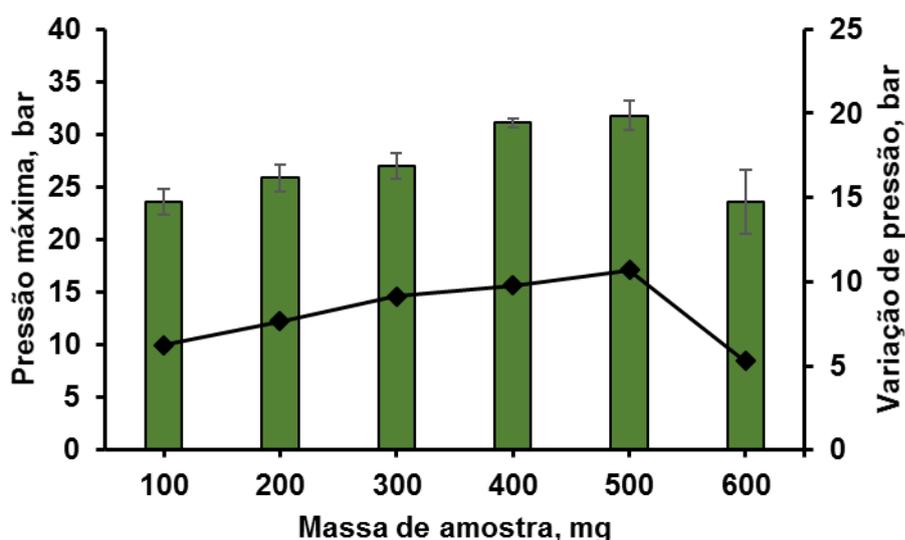


Figura 10. Pressão máxima (barras) e variação de pressão (linha) observadas em função da massa de amostra de carvão B decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial ($n = 3$).

De maneira similar, no gráfico da Figura 11, estão mostrados os resultados obtidos para a pressão máxima observada em função da massa de amostra para o carvão C.

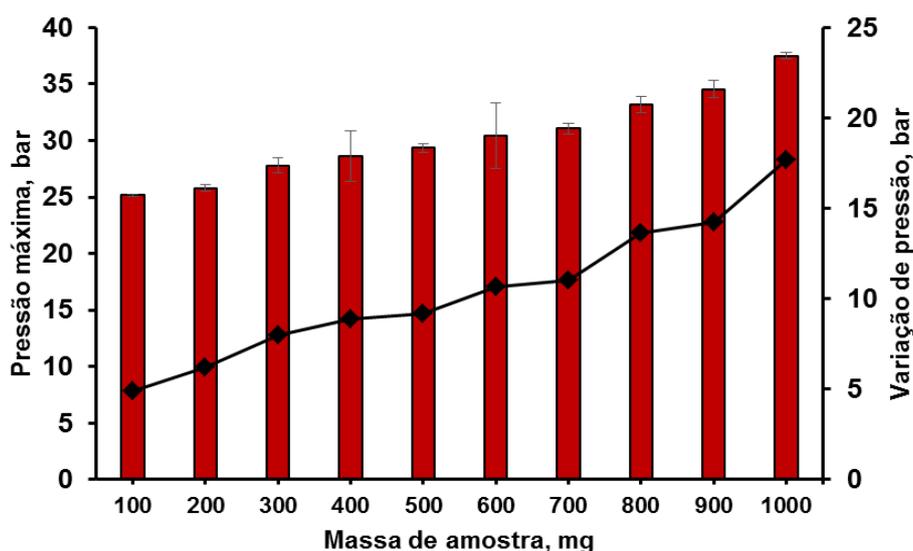


Figura 11. Pressão máxima (barras) e variação de pressão (linha) observadas em função da massa de amostra de carvão C decomposta por MIC, com 20 bar de pressão inicial ($n = 3$).

De acordo com os resultados obtidos, pode ser observado que, para a decomposição de 1000 mg de carvão C, a pressão máxima foi de 37,7 bar, o que representa um aumento de 17,7 bar de pressão no momento da combustão. Contudo, sob essas condições a segurança operacional do sistema é assegurada, pois a pressão máxima atingida representa 48% do limite do sistema. Portanto, para experimentos posteriores, foram utilizados 1000 mg da amostra de carvão C.

Pode-se observar que quanto mais elevado o teor de cinzas, ou seja, menor é o teor de matéria orgânica do carvão, maior a massa de amostra pode ser decomposta sem um aumento considerável de pressão no sistema. Cabe ainda destacar que, devido ao elevado teor de cinzas presente nos carvões (de até 55%), a matriz da amostra não foi eliminada em sua totalidade durante a combustão. Isto é evidenciado, pois grande parte da amostra de carvão ficava retida sobre a base do suporte de quartzo, como mostra a Figura 12.



Figura 12. Aspecto do comprimido com 1000 mg de carvão C após a decomposição por MIC, mostrando a cinza remanescente após a combustão.

5.1.3.2. Avaliação da solução absorvedora

A escolha da solução absorvedora mais adequada para absorção do analito após a combustão das amostras é de extrema importância, pois recuperações quantitativas, para um dado elemento, são influenciadas pelo tipo e pela concentração da solução.¹⁰ Trabalhos anteriores mostraram que recuperações quantitativas para elementos como As, Cd e Pb podem ser obtidas utilizando uma mistura de HNO₃ e HCl como solução absorvedora.⁴⁵⁻⁴⁷ Desta forma, foi feita uma avaliação do emprego de HNO₃ concentrado e de uma solução de HNO₃ e HCl (2:1 v/v) como solução absorvedora. Os resultados obtidos para as amostras de carvão A, B e C com uso destas soluções estão mostrados nos gráficos das Figuras 13, 14 e 15, respectivamente. O resultado obtido com emprego da norma ASTM D 6357-11 também está mostrado para comparação.

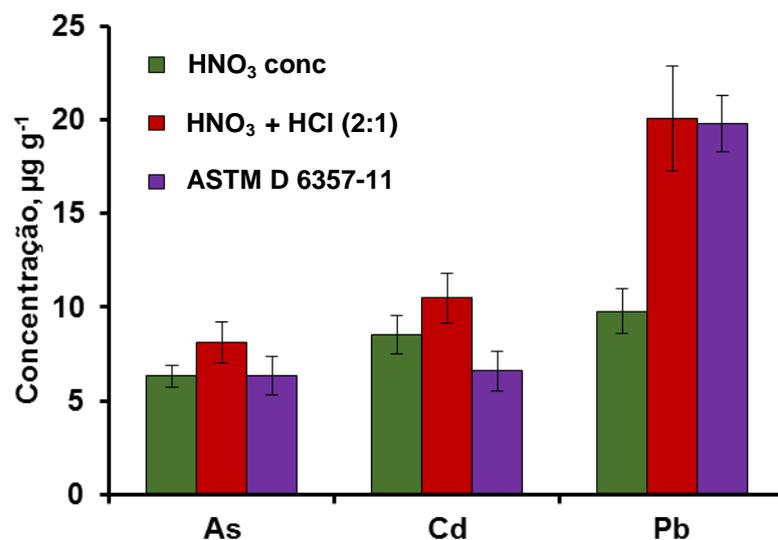


Figura 13. Resultados obtidos para a amostra de carvão A por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora utilizada para MIC (n = 3).

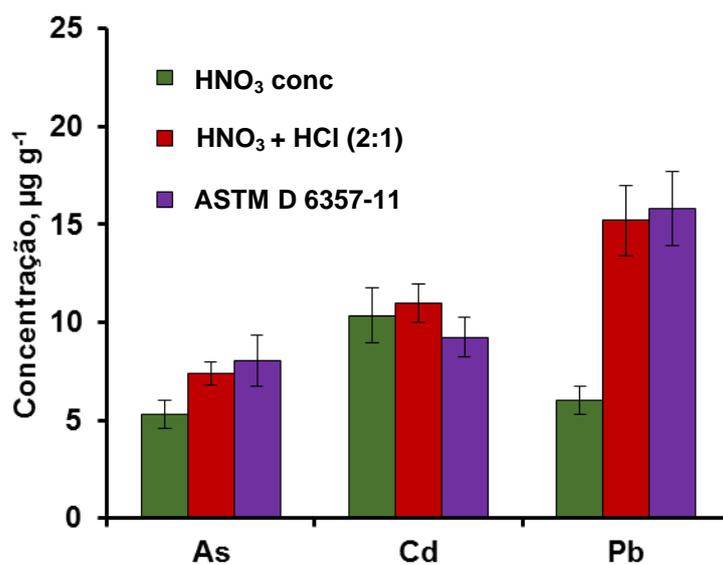


Figura 14. Resultados obtidos para a amostra de carvão B por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora utilizada para MIC (n = 3).

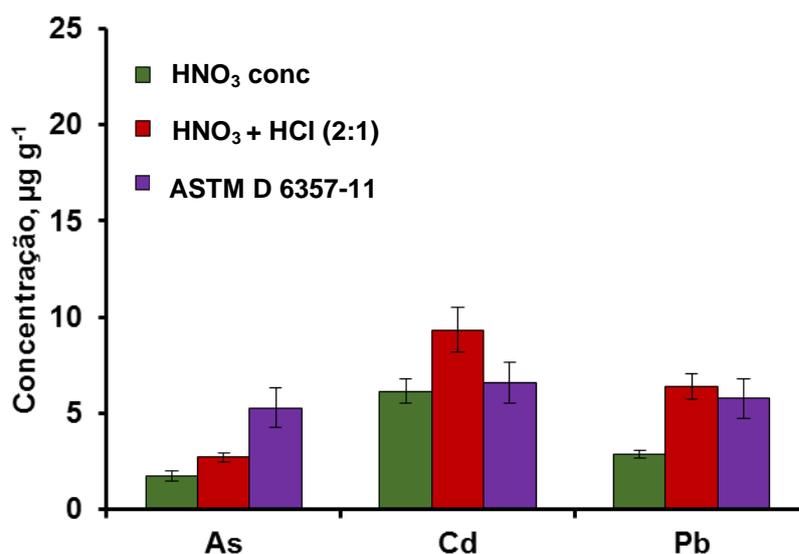


Figura 15. Resultados obtidos para a amostra de carvão C por ICP OES para diferentes composições da solução absorvedora utilizada para MIC (n = 3).

Como pode ser observado, um aumento significativo (teste *t-Student*, com nível de confiança de 95%) nos resultados foi obtido para a concentração de Pb em todas as amostras, utilizando a mistura de HNO₃ e HCl como solução absorvedora, em comparação com os resultados obtidos utilizando somente HNO₃ concentrado. Ademais, os resultados obtidos para As e Cd obtidos para a amostra C também foram melhores utilizando esta solução. Este aumento na concentração dos analitos, pode ser explicado pela presença de excesso de cloreto, que pode formar íons complexos com os analitos, impedindo que estes fiquem na forma de óxidos insolúveis na solução ácida ou no suporte de quartzo.⁴⁸

As concentrações de Pb obtidas para as três amostras de carvão após a decomposição por MIC, utilizando a mistura de HNO₃ e HCl como solução absorvedora, foram concordantes (teste *t-Student*, com nível de confiança de 95%) com os resultados obtidos após o procedimento indicado pela norma ASTM D 6357-11. Além disso, as concentrações de As para as amostras A e B também foram concordantes (teste *t-Student*, com nível de confiança de 95%) com os resultados obtidos com o método oficial. Contudo, os resultados obtidos para Cd para os três carvões foram maiores que os resultados obtidos pela norma ASTM. Como mencionado anteriormente, é possível que tenham ocorrido perdas desse analito na

etapa de aquecimento quando o método indicado pela norma foi empregado, pois o mesmo provavelmente não se encontra ligado à matriz da amostra, tendo em vista, o procedimento de enriquecimento realizado.

Ainda, a concentração obtida para As para o carvão C foi menor que o valor obtido pelo procedimento indicado pela norma ASTM. Isso pode ser explicado, provavelmente, pelo elevado teor de cinzas que este carvão contém (50%). Uma vez que na decomposição por MIC a matriz da amostra não é eliminada em sua totalidade, ficando no suporte após a combustão, conforme mostrado anteriormente (Figura 12), é provável que alguns elementos, como o As, fiquem retidos no comprimido.⁴⁸

Em geral, de acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o teor de cinzas dos carvões influencia na recuperação de analitos, como demonstrado para o As. Desta forma, a decomposição por MIC, utilizando uma mistura de HNO₃ e HCl como solução absorvedora, mostrou-se adequada para a decomposição de carvões com até 40% de cinzas quando comparada com a norma de referência.

5.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO

A avaliação da eficiência de decomposição foi feita através da determinação do teor de carbono dos digeridos. Pode-se evidenciar que tanto na decomposição por MIC quanto na decomposição pelo método da ASTM, os valores ficaram abaixo do limite de quantificação (< 0,6 mg C/100 mg amostra). No entanto, os resultados do teor de carbono para MAWD, ficaram entre 6 a 29 mg C/100 mg amostra, o que, dependendo do analito, pode causar erros na etapa de determinação, exigindo uma investigação minuciosa na etapa de medida.

5.3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS AVALIADOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Com a finalidade de avaliar a eficiência dos métodos de preparo de amostra utilizados no presente trabalho, foi feita uma comparação entre os resultados obtidos, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos para As, Cd e Pb em carvão por ICP OES, utilizando diferentes métodos de preparo de amostra (n = 3).

Amostra	Analitos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Métodos de Decomposição		
		MIC	MAWD	Via seca (ASTM D 6357-11)
Carvão A	As	8,14 \pm 1,11	6,00 \pm 0,90	6,35 \pm 1,04
	Cd	10,5 \pm 1,3	9,55 \pm 1,21	6,59 \pm 1,07
	Pb	20,1 \pm 2,8	20,8 \pm 1,0	19,8 \pm 1,5
Carvão B	As	7,37 \pm 0,60	6,87 \pm 0,91	8,03 \pm 1,32
	Cd	11,0 \pm 1,0	12,3 \pm 1,2	9,24 \pm 1,03
	Pb	15,2 \pm 1,8	16,4 \pm 1,4	15,8 \pm 1,9
Carvão C	As	2,70 \pm 0,23	4,24 \pm 0,43	5,27 \pm 1,06
	Cd	9,33 \pm 1,18	10,3 \pm 0,8	6,57 \pm 1,09
	Pb	6,39 \pm 0,68	6,09 \pm 0,73	5,74 \pm 1,01

Conforme mencionado anteriormente, os resultados obtidos para a decomposição dos carvões A e B por MIC, utilizando a mistura de HNO_3 e HCl como solução absorvedora foram concordantes (exceto para Cd, perdido por volatilização segundo a norma de referência) em comparação com os resultados obtidos pela norma. Contudo as concentrações de As obtidas após a decomposição da amostra de carvão C, que contém elevado teor de cinzas, foram menores que os resultados obtidos pelo método oficial, o que requer que o método seja ainda modificado na busca por resultados exatos para todos os elementos e sob toda a faixa de teor de cinzas avaliada. Nesse sentido, para amostras de carvão com elevado teor de cinzas ainda existem parâmetros que podem ser avaliados, como a utilização de um auxiliar na etapa de combustão. Picoloto *et al.*³³, utilizaram celulose microcristalina como auxiliar de combustão para a decomposição de amostras de solos e posterior determinação de As, Cd, Pb e Hg por ICP-MS. A celulose foi utilizada com o objetivo de aumentar a temperatura de combustão e promover, desta forma, a volatilização dos analitos. No trabalho de Picoloto *et al.*, os resultados obtidos tiveram concordância maior que 95%, em comparação com os valores certificados, utilizando 6 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} e HCl 2 mol L^{-1} como solução absorvedora.

Ainda, cloreto de amônio foi utilizado por Mello *et al.*⁴⁹ para a decomposição de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos para a posterior determinação de Cr por ICP OES. O cloreto de amônio tem a função de facilitar a volatilização do analito e/ou evitar a formação de óxidos na superfície do suporte de quartzo. No trabalho mencionado, os resultados obtidos para Cr na decomposição de CRMs de polímeros tiveram concordância de 94% com os valores certificados.

A fim de comparar os parâmetros inerentes aos métodos de preparo de amostra utilizados neste trabalho, na Tabela 9 são mostrados alguns parâmetros principais de cada método.

Tabela 9. Principais parâmetros para a decomposição de carvão empregando os métodos avaliados - MIC, MAWD e via seca (norma ASTM D 6357-11).

Parâmetro	Método de Preparo de Amostra		
	MIC	MAWD	Via seca (ASTM D 6357-11)
Massa de amostra	300 – 1000 mg	250 mg	3 – 5 g
Reagentes	4 mL HNO ₃ 65% 2 mL HCl 37% 50 µL NH ₄ NO ₃ (6 mol L ⁻¹)	7 mL HNO ₃ 65% 1 mL HF 40%	20 mL água régia 20 mL HF 40% 20 mL H ₂ O 1 mL HNO ₃ 65%
Número de replicatas por ciclo	8	16	5
Tempo total do procedimento	25 min	70 min	11 a 18 h
LD ^a			
As	0,547	0,856	1,32
Cd	0,098	0,574	0,056
Pb	0,353	1,39	1,03
LQ ^b			
As	1,82	2,85	4,41
Cd	0,238	1,423	0,188
Pb	1,18	4,63	3,45

^aLD: limite de detecção (µg g⁻¹), ^bLQ: limite de quantificação (µg g⁻¹)

Conforme observado na Tabela 11, as decomposições por MIC e por MAWD, se comparadas ao método indicado pela norma ASTM, apresentam algumas vantagens, dentre elas, o menor tempo e o uso de pequenos volumes de ácidos concentrados. É importante destacar que ambas possuem a vantagem de a decomposição ser feita em sistema fechado, minimizado desta forma, o risco de perdas dos analitos por volatilização ou de contaminação. Em relação ao tempo total do procedimento, a MIC é mais rápida, tendo duração de 25 minutos, considerando 5 minutos de aquecimento (combustão + refluxo) e 20 minutos para o arrefecimento, enquanto, o procedimento da MAWD, tem duração de 70 minutos (50 minutos de aquecimento + 20 minutos para o arrefecimento). Cabe ressaltar, que a MIC permite a decomposição simultânea de até oito replicatas por ciclo, enquanto que no procedimento da MAWD é possível decompor até 16 replicatas ao mesmo tempo. A elevada frequência analítica obtida quando a MIC e a MAWD são utilizadas, comparada com a baixa frequência analítica do método recomendado pela norma ASTM, onde é possível a decomposição de cerca de 4 a 5 replicatas no período de, aproximadamente 11 a 18 horas, é parâmetro importante em análises de rotina. Adicionalmente, o método proposto pela ASTM requer uma grande quantidade de ácidos concentrados e é conduzido em sistema aberto, sendo, portanto, suscetível à perdas de espécies voláteis e à contaminação. Em contrapartida, cabe destacar que o método da ASTM é simples e requer instrumentação de menor custo em comparação aos fornos de micro-ondas com aquecimento em frascos fechados.

Quando comparados os LDs e LQs dos métodos avaliados, pode-se observar que para o método da MIC, estes foram menores para As e Pb. No entanto, apesar da utilização de uma elevada massa de amostra, no procedimento recomendado pela norma oficial, os LDs e LQs foram maiores, devido aos níveis de contaminação dos brancos. Dessa forma, considerando as vantagens e a concordância observada entre os resultados obtidos pelos métodos avaliados e a norma indicada pela ASTM, para decomposição de carvão e posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES, a viabilidade da utilização da MAWD e da MIC como métodos alternativos foi demonstrada.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que a decomposição por MIC nas condições definidas é adequada para amostras de carvão com até 40% de cinzas, para posterior determinação de As, Cd e Pb por ICP OES. Contudo, para amostras de carvão com teor de cinza mais elevado, alguns parâmetros ainda precisam ser avaliados, como por exemplo, a utilização de um agente auxiliar de combustão.

Em relação ao método de combustão por via seca em mufla, indicado pela norma ASTM D 6357-11, foi possível observar que este necessita de um longo período de tempo para a decomposição completa, além de utilizar uma grande quantidade de ácidos concentrados e necessitar da observação constante do operador.

A MAWD também foi avaliada para a decomposição de carvões com diferentes teores de cinzas. Neste caso, observou-se que a recuperação dos analitos independe do teor de cinzas, devido ao uso de HF, que auxilia na decomposição do material inorgânico, juntamente com a vantagem de a decomposição ser feita em sistema fechado, minimizado desta forma, o risco de perdas dos analitos por volatilização.

Considerando a concordância observada entre os resultados obtidos por métodos alternativos, quando comparados com os resultados obtidos pelo método indicado na norma ASTM D 6357-11, para determinação de As, Cd e Pb em carvão, observa-se a viabilidade da utilização da MIC e da MAWD como métodos alternativos para tal finalidade. Cabe destacar ainda, que o tempo de decomposição utilizando estes métodos é relativamente curto, além de o sistema permitir a decomposição simultânea de até oito e dezesseis amostras, respectivamente. Ademais, cabe ressaltar que os procedimentos estão de acordo com as tendências atuais de decomposição de amostras, tais como o uso de sistemas fechados, menores quantidades de ácidos concentrados, rapidez, segurança, eficiência de decomposição e adequabilidade à técnica de determinação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hilsdorf, J. W., Barros, N. D., Tassinari, C. A., Costa, I., Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.
2. 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.
3. Osborne, D., The Coal Handbook: Towards Cleaner Production: Coal Production, Elsevier Science, 2013, pp. 186-187.
4. Swaine, D. J., Trace elements in coal and their dispersal during combustion, *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.
5. Nadkarni, R. A., Multitechnique multielemental analysis of coal and fly ash, *Analytical Chemistry* 52 (1980) 929-935.
6. Flores, E. M. M., Introduction to sample preparation for trace element determination, E. M. M. Flores (Ed.) Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier Science, 2014, pp. 1-54.
7. Hoenig, M., Dry Ashing, Z. Mester, R. E. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier Science, 2003, pp. 235-249.
8. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6357-11, Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission, Inductively Coupled Plasma Mass and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, 2011.
9. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6349-13, 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, 2013.
10. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
11. Schöniger, W., Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen, *Microchimica Acta* 43 (1955) 123-129.
12. Flores, E. M. M., 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.
13. Kingston, H. M., Jassie, L. B., Introduction to microwave sample preparation, American Chemical Society, 1988, pp. 7-17.
14. Thostenson, E. T., Chou, T. W., Microwave processing: fundamentals and applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055-1071.
15. Nogueira, A. R. A., Moraes, D. P., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Knapp, G., Nóbrega, J. A., Barin, J. S., Mesko, M. F., Decomposições assistidas por radiação micro-ondas, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 2008, pp. 276-289.
16. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.

17. Matusiewicz, H., Wet digestion methods, Z. Mester, R. E. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier Science, 2003, pp. 193-210.
18. Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, 2005, pp. 1-14.
19. Swaine, D. J., Goodarzi, F., Environmental aspects of trace elements in coal, Kluwer Academic Publishers, 1995, pp.
20. Elétrica, A. N. d. E., Atlas de energia elétrica do Brasil, ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008, pp. 129-141.
21. Pires, M., Querol, X., Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product, *International Journal of Coal Geology* 60 (2004) 57-72.
22. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., A sequência analítica, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 1-11.
23. Krug, F. J., Santos, D. J., Erros sistemáticos no preparo de amostras, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 13-55.
24. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Microchimica Acta* 104 (1991) 445-455.
25. Costa, A. C. S., Krug, F. J., Oliveira, E., Nóbrega, J. A., Matias, T. B., Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 141-169.
26. Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z., Decomposição de materiais orgânicos por via úmida, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 252-259.
27. 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.
28. Barin, J. S., Flores, E. M. M., Knapp, G., Trends in sample preparation using combustion techniques M. A. Z. Arruda (Ed.) Trends in sample preparation, Nova Science Publishers, 2007, pp. 53-82.
29. Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., Decomposição de materiais orgânicos por combustão, F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008, pp. 184-252.
30. Mello, P. A., Determinação de enxofre em petróleo pesado e resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
31. Mesko, M. F., Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por micro-ondas., Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

32. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque de resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
33. 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.
34. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, F. J. Krug, 2008.
35. Dias, V. M. C., Satte, M. S. S., Determinação de As em amostras orgânicas de interesse ambiental por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica após combustão em bomba de O₂, *Química Nova* 26 (2003) 661-664.
36. Lindahl, P. C., Bishop, A. M., Determination of trace elements in coal by an oxygen bomb combustion/atomic absorption spectrophotometric method, *Fuel* 61 (1982) 658-662.
37. Hempel, W., Über die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien im Calorimeter, *Angewandte Chemie* 5 (1892) 389-393.
38. 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.
39. Mesko, M. F., Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas., Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2004.
40. Barin, J. S., Determinação de metais e não-metals em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Farmacêutica) Universidade Federal de Santa Maria, 2003.
41. 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.
42. 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.
43. Silva, S. V., Picoloto, R. S., Flores, E. M. M., Wagner, R., Richards, N. S. P. S., Barin, J. S., Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination, *Food Chemistry* 190 (2016) 364-367.
44. 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.
45. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G., Evaluation of sample preparation methods for

-
- polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
46. Müller, A. L. H., Determinação de impurezas elementares em fármacos e estudo de interferências em ICP-MS após decomposição em sistema de alta pressão e por combustão iniciada por micro-ondas, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
 47. Picoloto, R. S., Determinação de elementos traço em solo por ICP-MS após volatilização empregando combustão iniciada por micro-ondas, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
 48. Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Ed. Edgard Blucher, 1999, pp.
 49. 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.