

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cristiano Kasdorf Giesbrecht

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA EM
CARVÃO COM ALTO TEOR DE CINZAS POR ICP-MS**

Santa Maria, RS

2017

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA EM
CARVÃO COM ALTO TEOR DE CINZAS POR ICP-MS**

por

Cristiano Kasdorf Giesbrecht

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

2017

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

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA EM CARVÃO COM
ALTO TEOR DE CINZAS POR ICP-MS**

Elaborada por

Cristiano Kasdorf Giesbrecht

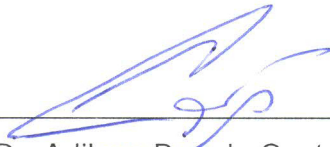
Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

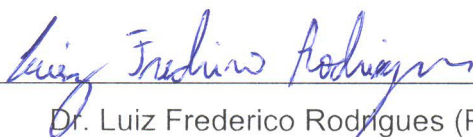
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM-RS)



Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)



Dr. Luiz Frederico Rodrigues (PUC-RS)

Santa Maria, 3 de junho de 2017

Declaração,

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



Cristiano Kasdorf Giesbrecht

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 deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo incentivo à pesquisa e pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pela amizade e pelo exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **Adilson Ben da Costa** e ao Dr. **Luiz Frederico Rodrigues**, pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller** e ao Prof. Dr. **Éder Lisandro de Moraes Flores**, pela participação no comitê de orientação.

Ao Prof. Dr. **Cezar Augusto Bizzi** e à Prof. Dra. **Paola de Azevedo Mello**, pelas sugestões e contribuições durante a execução deste trabalho.

Aos Profs. Drs. **Fábio Andrei Duarte**, **José Neri Gottfried Paniz**, **Rochele Sogari Picoloto**, **Rodrigo Cordeiro Bolzan** e **Valderi Luiz Dressler**, pelos ensinamentos, convívio e amizade.

Aos colegas e amigos do **LAQIA** e **CEPETRO**, pelo convívio, amizade e contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

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

À minha esposa **Bruna** e aos meus pais **Walter** e **Anneliese** pelo apoio e incentivo durante o Mestrado.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xiv</i>
RESUMO.....	<i>xvi</i>
ABSTRACT.....	<i>xvii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 CARVÃO MINERAL	4
2.1.1 Formação, classificação e aplicações do carvão mineral	4
2.1.2 Constituintes inorgânicos presentes no carvão: os elementos do grupo da platina (PGEs).....	5
2.1.3 Aplicações dos PGEs e interesses comerciais relacionados à sua presença em carvão	6
2.2 ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA: CARACTERÍSTICAS E GENERALIDADES.....	8
2.3 MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL	10
2.3.1 Fusão.....	10
2.3.2 Decomposição por via úmida.....	11
2.3.2.1 Decomposição por via úmida em sistema aberto	12
2.3.2.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado.....	13
2.3.2.3 Sistema para decomposição a altas temperaturas e pressões.....	14
2.3.3 Combustão.....	15
2.3.3.1 Decomposição por via seca em fornos tipo mufla.....	16
2.3.3.2 Combustão em frasco de Schöniger.....	17
2.3.3.3 Bomba de combustão	17
2.4 RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS	18
2.4.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	19
2.4.2 Combustão iniciada por radiação micro-ondas.....	20

2.5	TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS COM PLASMA EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM CARVÃO.....	22
2.5.1	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	23
2.5.2	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	23
2.6	TRABALHOS RELACIONADOS COM A DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	EQUIPAMENTOS.....	34
3.2	REAGENTES E GASES.....	37
3.3	AMOSTRAS	39
3.4	PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO	40
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	41
3.5.1	Determinação do teor de cinzas segundo a norma ASTM D 3174-02..	41
3.5.2	Determinação de Cu e Zn em carvão segundo a norma ASTM D 6357-00a.....	41
3.5.3	Determinação de possíveis interferentes para PGEs por ICP-OES e ICP-MS.....	43
3.6	DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO EM SISTEMA A ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES.....	43
3.6.1	Avaliação do resíduo remanescente após a decomposição de carvão em sistema HPA.....	44
3.7	DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM USO DE RADIAÇÃO MICRO-ONDAS	44
3.7.1	Decomposição de carvão por combustão iniciada por micro-ondas..	44
3.7.2	Decomposição por MAWD da fração inorgânica remanescente após a decomposição de carvão enriquecido com PGEs por MIC	45
3.7.3	Decomposição de carvão por MAWD	46
3.8	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL NAS AMOSTRAS DECOMPOSTAS EM SISTEMA HPA E POR MIC.....	46
3.9	DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO DECOMPOSTO EM SISTEMA HPA, POR MIC E POR MAWD	47
3.10	FLUXOGRAMA COM RESUMO DOS MÉTODOS E CONDIÇÕES AVALIADAS DURANTE O TRABALHO.....	48

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS EM CARVÃO	52
4.2 ESTUDO DE INTERFERENTES PARA PGEs PRESENTES EM CARVÃO ...	52
4.2.1 Determinação de Cu e Zn segundo a norma ASTM D 6357-00a	53
4.2.2 Determinação de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC	54
4.2.3 Interferências provocadas por Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn em PGEs	56
4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO	61
4.3.1 Avaliação da eficiência de decomposição de carvão em sistema HPA.....	61
4.3.2 Avaliação da eficiência de decomposição de carvão por MIC	66
4.4 RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO.....	67
4.4.1 Determinação de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA	67
4.4.2 Determinação de PGEs em carvão enriquecido decomposto em sistema HPA.....	69
4.4.3 Determinação de PGEs em carvão decomposto por MIC	73
4.4.4 Determinação de PGEs em carvão enriquecido decomposto por MIC	75
4.4.5 Decomposição por MAWD da fração inorgânica remanescente após a decomposição de carvão por MIC	78
4.4.6 Determinação de PGEs em carvão decomposto por MAWD	79
4.4.7 Determinação de PGEs em carvão enriquecido após decomposição por MAWD	80
4.4.8 Comparação entre os resultados de PGEs em carvão e carvão enriquecido decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD	81
4.4.9 Limites de quantificação e valores dos brancos para PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD	84
5 CONCLUSÕES	89
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação do carvão mineral segundo o teor de carbono.....	4
Figura 2.	Poder oxidante de algumas misturas ácidas utilizadas para decomposição por via úmida.....	11
Figura 3.	Representação de um corte esquemático da câmara de alta pressão do sistema HPA: 1) câmara de alta pressão, 2) bloco de aquecimento, 3) frasco de decomposição, 4) sistema de aquecimento, 5) sensor de temperatura, 6) válvula de entrada de N ₂ , 7) tampa do sistema e 8) válvula de segurança.....	15
Figura 4.	Evolução dos sistemas fechados de combustão. A) Representação de um dos sistemas desenvolvidos por Berthelot em 1881, B) sistema proposto por Hempel em 1892, C) frasco de Schöniger desenvolvido em 1955 e D) sistema de combustão iniciada por micro-ondas desenvolvido em 2004 por Flores <i>et al.</i>	21
Figura 5.	Sistema de decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA): A) controlador de temperatura, B) sistema de decomposição (autoclave) e C) nitrogênio ou argônio para a pressurização do sistema.....	35
Figura 6.	Fluxograma com resumo dos métodos e condições avaliadas durante o trabalho.....	49
Figura 7.	Efeito da concentração de Cu na determinação de ¹⁹³ Ir, ¹⁸⁹ Os, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁰³ Rh e ¹⁰¹ Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a ± 10%).....	57
Figura 8.	Efeito da concentração de Hf na determinação de ¹⁹³ Ir, ¹⁸⁹ Os, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁰³ Rh e ¹⁰¹ Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a ± 10%).....	57
Figura 9.	Efeito da concentração de Rb na determinação de ¹⁹³ Ir, ¹⁸⁹ Os, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁰³ Rh e ¹⁰¹ Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a ± 10%).....	58

Figura 10.	Efeito da concentração de Sr na determinação de ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).....	58
Figura 11.	Efeito da concentração de Y na determinação de ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).....	59
Figura 12.	Efeito da concentração de Zn na determinação de ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).....	59
Figura 13.	Aspecto do sistema HPA após vazamento durante a etapa de digestão: A) frascos e bloco de alumínio no interior da câmara de alta pressão com vazamento de ácido e B) corrosão causada pela mistura ácida na tampa do sistema.....	62
Figura 14.	Resultados de RCC calculados em 300, 400 e 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA. As proporções 3 + 1 e 1 + 1 representam a proporção de HNO_3 seguida de HCl (determinações feitas por ICP-OES, n = 3).....	63
Figura 15.	A) aspecto da solução após decomposição de carvão em sistema HPA e 500 mg de carvão decomposto com B) 6 mL de HNO_3 + HCl (3+1, v/v), C) 6 mL HNO_3 + HCl (1+1, v/v), ambos com 50 bar de pressão inicial, D) 6 mL de HNO_3 + HCl (3+1, v/v) e E) 6 mL HNO_3 + HCl (1+1, v/v), ambos com 70 bar de pressão inicial.....	65
Figura 16.	Resultados de RCC (barras) e DOC (linha) determinados em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 minutos de aquecimento a 320 °C (determinações feitas por ICP-OES, n = 3).....	66
Figura 17.	Aspecto do resíduo inorgânico sobre o suporte de quartzo após a decomposição de carvão por MIC.....	67
Figura 18.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20 min de aquecimento a 320 °C (os resultados	

	representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	70
Figura 19.	Recuperação de <i>spike</i> com PGEs em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	71
Figura 20.	Recuperações para solução de referência de Os adicionada a 6 mL de água régia invertida sem aquecimento e com aquecimento em sistema HPA (20 min, 320 °C).....	72
Figura 21.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 min a 320 °C (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	73
Figura 22.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MIC (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3)....	76
Figura 23.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MIC usando 6 mL de solução $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v) com 5 e 30 min de etapa de refluxo (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	77
Figura 24.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em resíduo remanescente de carvão enriquecido decomposto por MIC. Decomposição feita por MAWD (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 2).....	79
Figura 25.	Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MAWD (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	81
Figura 26.	Comparação entre as recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Abundância de PGEs na crosta terrestre, em massa, e suas abundâncias relativas.....	7
Tabela 2.	Propriedades físicas dos PGEs.....	9
Tabela 3.	Métodos disponíveis na literatura relacionados à determinação de PGEs em carvão e amostras afins.....	25
Tabela 4.	Condições operacionais utilizadas para a determinação de Cu e Zn por ICP-OES.....	42
Tabela 5.	Condições operacionais utilizadas para a decomposição de carvão em sistema HPA.....	44
Tabela 6.	Programa de irradiação com micro-ondas para a decomposição de carvão por MIC.....	45
Tabela 7.	Etapas da decomposição por MAWD da fração inorgânica de carvão remanescente após a decomposição por MIC.....	46
Tabela 8.	Condições operacionais utilizadas para a determinação de C dissolvido nos digeridos por ICP-OES.....	47
Tabela 9.	Condições operacionais utilizadas para a determinação de PGEs por ICP-MS.....	48
Tabela 10.	Teor de cinzas determinado no carvão segundo a norma ASTM D 3174-02 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 2).....	52
Tabela 11.	Elementos e os possíveis isótopos de PGEs afetados por interferentes durante a determinação por ICP-MS.....	53
Tabela 12.	Resultados de Cu e Zn determinados por ICP-OES em carvão segundo a norma ASTM D 6357-00a (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	54
Tabela 13.	Resultados de Cu, Sr e Zn determinados por ICP-OES e Hf, Rb e Y determinados por ICP-MS em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).....	55

Tabela 14.	Parâmetros avaliados na decomposição de carvão em sistema HPA.....	61
Tabela 15.	Massa de sólidos remanescentes após a decomposição em sistema HPA utilizando 6 mL de HNO ₃ + HCl (1+1, v/v).....	64
Tabela 16.	Concentrações de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados, em ng g ⁻¹ , representam a média ± desvio padrão, n = 3).....	68
Tabela 17.	Concentrações de PGEs em carvão decomposto por MIC. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).....	74
Tabela 18.	Concentrações de PGEs em carvão decomposto por MAWD. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).....	80
Tabela 19.	Comparativo entre as concentrações de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD. Determinações feitas por ICP-MS (resultados representam a média ± desvio padrão, ng g ⁻¹ , n = 3).....	82
Tabela 20.	Valores de LOQs (em solução) para PGEs após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng L ⁻¹).....	85
Tabela 21.	Valores de LOQs para PGEs após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng g ⁻¹).....	86
Tabela 22.	Valores dos brancos (em solução) após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng L ⁻¹).....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*

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

CRMs, materiais de referência certificados, do inglês *certified reference materials*

DOC, carbono orgânico dissolvido, do inglês *dissolved organic carbon*

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

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

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

HR-ICP-MS, espectrometria de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado, do inglês *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*

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

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*

LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*

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

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

NAA, análise por ativação neutônica, do inglês *neutron activation analysis*

PGEs, elementos do grupo da platina, do inglês *platinum group elements*

PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *polytetrafluoroethylene*

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

rpm, rotações por minuto

SD, desvio padrão, do inglês *standard deviation*

USN-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com nebulizador ultrassônico, do inglês *ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry*

v/v, razão volume/volume

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para a decomposição de carvão mineral com elevado teor de cinzas (>30%) empregando um sistema de decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA) para a posterior determinação dos elementos do grupo da platina (PGEs) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A eficiência da digestão foi avaliada pelo teor de carbono residual (RCC), sendo estudadas soluções de digestão de HNO₃ + HCl (3+1, v/v) e (1+1, v/v). Cerca de 500 mg de carvão foram decompostos em sistema HPA com 6 mL de HNO₃ + HCl (3+1, v/v), sendo aplicados tempos de aquecimento de 20, 40 e 60 min a 320 °C. Devido à baixa concentração desses elementos na amostra empregada neste trabalho, carvão foi enriquecido com PGEs e decomposto nas mesmas condições. Para a avaliação da exatidão, as amostras foram decompostas por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) e por decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), utilizando condições baseadas na literatura. Na MIC foram utilizados 6 mL de HNO₃ + HCl (3+1, v/v), (1+1, v/v) e (1+3, v/v) e comprimidos de carvão de 500 mg. A adição de 300 mg de NH₄Cl sólido aos comprimidos de carvão também foi avaliada na MIC. Na MAWD foram utilizados 150 mg de carvão e solução de 4,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 1,0 mL de HCl 12 mol L⁻¹ e 1,5 mL de HF 23 mol L⁻¹. Além do desenvolvimento do método de digestão, foram avaliadas as possíveis interferências para os isótopos de PGEs (Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn, possíveis interferentes para ¹⁹³Ir, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru). A determinação de Os foi dificultada pela formação da espécie OsO₄ durante a etapa de decomposição, a qual permanece na câmara de nebulização do espectrômetro de ICP-MS durante a etapa de determinação. De modo geral, a decomposição de carvão enriquecido em sistema HPA apresentou resultados satisfatórios quando comparados com a MIC e a MAWD. Foi possível decompor 500 mg de carvão utilizando 6 mL de água régia invertida em sistema HPA. Recuperações entre 100 e 127% foram obtidas para os PGEs, com exceção de Os, que apresentou erros acima de 350%. Os valores de RCC para carvão decomposto em sistema HPA foram menores que 40%. Os limites de quantificação foram de 0,19 a 3,91 ng g⁻¹.

ABSTRACT

In this work a method for the digestion of high ash content coal (>30%) using a high pressure asher (HPA) system for further determination of platinum group elements (PGEs) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed. The efficiency of coal digestion with was evaluated by the residual carbon content (RCC), being evaluated solutions of HNO₃ + HCl (3+1, v/v) and (1+1, v/v). About 500 mg of coal were digested in HPA system using 6 mL of HNO₃ + HCl (3+1, v/v) and time of heating of 20, 40 and 60 min at 320 °C. Due to the very low concentrations of these elements in the coal sample used in this work, the coal sample was enriched with PGEs and digested at the same conditions. To evaluate the accuracy, coal was digested by microwave induced combustion (MIC) and also by microwave-assisted wet digestion (MAWD). The MIC procedure was evaluated using 6 mL of HNO₃ + HCl (3+1, v/v), (1+1, v/v) and (1+3, v/v) and pellets with 500 mg of coal. The addition of 300 mg of NH₄Cl to the coal pellets was also evaluated by the MIC. For the MAWD were used 150 mg of coal and 4.5 mL of 14.4 mol L⁻¹ HNO₃, 1.0 mL of 12 mol L⁻¹ HCl and 1.5 mL of 23 mol L⁻¹ HF. During the development of this work, a study of interferences for PGEs (Cu, Hf, Rb, Sr, Y and Zn, possible interferences for ¹⁹³Ir, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh and ¹⁰¹Ru) was performed. The determination of Os was difficult due to the formation of OsO₄ during the digestion process, remaining in the nebulizer chamber of the ICP-MS. Generally, the digestion of enriched coal in HPA system presented satisfactory results when compared with MIC and MAWD. It was possible to digest up to 500 mg of coal with 6 mL of HNO₃ + HCl (3+1, v/v) in HPA system. Recoveries between 100 and 127% were obtained for PGEs, except for Os, where errors over 350% were observed. RCC values in coal digested by HPA system were less than 40%. Limits of quantification were between 0.19 and 3.91 ng g⁻¹.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é formado, majoritariamente, por carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre, além de matéria mineral.¹ Dentre elementos ao nível de traços, podem ser encontrados os elementos do grupo da platina (PGEs, do inglês *platinum group elements*).² Pertencem a esse grupo irídio, ósmio, paládio, platina, ródio e rutênio.³

A determinação da concentração de PGEs em carvão é importante devido ao valor econômico associado a subprodutos da combustão e, também, às informações geológicas fornecidas.⁴ Esses elementos são utilizados na indústria química, como catalisadores, em indústrias de material elétrico e eletrônico, além da confecção de jóias.⁵

Os PGEs são considerados metais nobres e são de difícil dissolução.³ Os compostos de Os e Ru são resistentes ao ataque com água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, na proporção 1+3, v/v). O Os, ao reagir com HNO_3 concentrado, forma OsO_4 , uma forma extremamente tóxica.⁶ Além disso, OsO_4 causa efeito de memória durante a determinação por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*).^{7,8}

Técnicas espectrométricas, tais como a ICP-MS, geralmente necessitam que os analitos estejam em solução sendo, geralmente, necessária a digestão da amostra previamente à etapa de determinação.⁹ Há diversos métodos de decomposição de amostras visando à análise de traços, tais como a fusão, a decomposição por via úmida e a combustão.¹⁰

O presente trabalho teve como objetivo a decomposição de carvão através do sistema para decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA, do inglês *High*

¹ Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.

² Vejahati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

³ Ohlweiler, O. A., Química inorgânica, Vol. II, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, pp. 775.

⁴ Dai, S. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

⁶ Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2001, pp. 1341.

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

⁹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., Sample preparation for trace element analysis, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

Pressure Asher) e a posterior determinação de PGEs por ICP-MS. Como métodos comparativos de decomposição de carvão, foram utilizadas a combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC, do inglês *microwave induced combustion*) e a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD, do inglês *microwave-assisted wet digestion*). Foram avaliadas diferentes misturas ácidas durante a etapa de decomposição, tais como água régia, HNO₃ e HCl (1+1, v/v) e água régia invertida. Para a decomposição em sistema HPA foram avaliadas as pressões iniciais da câmara de decomposição e o tempo de decomposição. Na decomposição por MIC foi avaliada a adição de NH₄Cl ao comprimido de carvão. A eficiência das etapas de decomposição de carvão foi avaliada através da determinação do teor de carbono residual presente nas amostras digeridas.

Devido à indisponibilidade de materiais de referência certificados (CRMs, do inglês *certified reference materials*) de carvão (ou similares) para PGEs, a amostra de carvão foi enriquecida com os analitos a fim de verificar a exatidão. A amostra utilizada neste trabalho apresentou alto teor de cinzas (>30%), o qual foi determinado conforme a norma ASTM D 3174-02¹¹, além de possíveis interferentes para alguns PGEs durante a etapa de determinação por ICP-MS. O alto teor de cinzas, constituídas principalmente por carbonatos, sulfetos, sulfatos, silicatos e aluminossilicatos¹ requer o uso de grandes volumes de ácidos concentrados na etapa de digestão e, tanto o material mineral quanto a elevada acidez após a decomposição de carvão, podem influenciar nas técnicas espectrométricas empregando plasma, principalmente causando interferências não espectrais relacionadas com propriedades físicas (densidade e viscosidade) na amostra.¹² Além de ácidos, elementos facilmente ionizados presentes na matriz são responsáveis por interferências nas técnicas espectrométricas empregando plasma.¹³ Interferências causadas por óxidos, hidróxidos e cloretos na determinação de outros analitos por ICP-MS, como elementos terras raras, em amostras geológicas, também foi relatada.¹⁴

¹ Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.

¹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3174-02, ASTM International, West Conshohocken, 2002.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

¹³ Todolí, J. L., Mermet, J. M., *Spectrochimica Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

¹⁴ Dulski, P., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em seis partes. Nas duas primeiras partes, são abordados assuntos gerais referentes ao carvão mineral, tais como a sua formação, constituição e utilização. Também são citadas características dos elementos do grupo da platina (PGEs) e o interesse relacionado à sua presença em carvão.

Na terceira e quarta parte, são mencionados e descritos alguns métodos de decomposição utilizados para amostras de carvão, com ênfase na decomposição por via úmida e combustão. Na quinta parte é abordada a determinação elementar através do uso de técnicas espectrométricas com plasma indutivamente acoplado.

Por fim, são resumidos alguns trabalhos disponíveis na literatura relacionados à decomposição de carvão para a posterior determinação de PGEs, além da análise de alguns materiais de referência certificados de amostras geológicas.

2.1 CARVÃO MINERAL

2.1.1 Formação, classificação e aplicações do carvão mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar de origem orgânica constituída majoritariamente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e minerais. O carvão é um sólido quebradiço e combustível, formado a partir da decomposição e alteração da vegetação por meio de compactação, temperatura e pressão.^{1,12}

A classificação do carvão mineral é baseada no teor de carbono e poder calorífico bruto calculado (livre de matéria mineral).^{15,16} Conforme o teor de carbono, o carvão pode ser classificado em turfa, linhito (carvão pardo), hulha (carvão sub-betuminoso, betuminoso e semibetuminoso) e antracito.^{1,12} A Figura 1 representa a classificação do carvão segundo o teor de carbono.^{12,17}

Teor de carbono	Carvão	
50 a 64%	TURFA	
65 a 75%	LINHITO	{ carvão pardo linhito
82 a 92%	HULHA	
92 a 96%	ANTRACITO	{ carvão sub-betuminoso carvão betuminoso carvão semibetuminoso

Figura 1. Classificação do carvão mineral segundo o teor de carbono (adaptado das referências 12 e 17).

O principal uso do carvão mineral é como fonte de energia^{18,19}, tal como na geração de energia elétrica, no qual o calor gerado pela combustão do carvão

¹ Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

¹⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 388-99, ASTM International, West Conshohocken, 1999.

¹⁶ O'Keefe, J. M. K. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 118 (2013) 58-87.

¹⁷ Hilsdorf, J. W. *et al.*, Química tecnológica, Cengage Learning Ed. Ltda, São Paulo, 2015, pp. 348.

¹⁸ Lee, S., Speight, J. G., Loyalka, S. K., Handbook of alternative fuel technologies, CRC Press, Boca Raton, 2007, pp. 523.

¹⁹ Shreve, R. N., Brink Jr, J. A., Indústrias de processos químicos, Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 2008, pp. 717.

produz vapor, que movimentava as turbinas da usina.¹ Além da aplicação como combustível para geração de energia elétrica, o carvão e seus subprodutos também são utilizados em indústrias químicas.^{18,19} O carvão, ao passar por processos como gaseificação, liquefação e pirólise, pode ser transformado em matéria-prima para indústrias petroquímicas e em outros combustíveis, o que é dependente, também, da sua composição.¹⁸

2.1.2 Constituintes inorgânicos presentes no carvão: os elementos do grupo da platina (PGEs)

Os elementos presentes no carvão podem ser classificados em três grupos: elementos majoritários (como Al, C, Fe, H, N, O, S e Si), elementos minoritários (como Ca, K, Mg, Na e Ti) e elementos traço. Esses elementos podem estar presentes no carvão, tanto na fração orgânica quanto na inorgânica.²⁰ As concentrações dos elementos majoritários, minoritários e elementos traço em carvão estão acima de 1000 mg kg⁻¹, de 100 a 1000 mg kg⁻¹ e abaixo de 100 mg kg⁻¹, respectivamente.²

A presença de elementos traço fornece informações sobre as condições e sequência de formação do carvão e, também, da história geológica da região.²¹ A distribuição de elementos traço difere entre carvões, podendo também ocorrer diferentes distribuições desses elementos entre carvões da mesma localidade. Muitos dos elementos traço são tóxicos, como As, Cd, Hg e Pb e acabam sendo liberados ao meio ambiente durante a combustão do carvão. Outros elementos que podem ser encontrados em carvão são os PGEs, sobre os quais se tem grande interesse econômico.² Os elementos que pertencem a este grupo são o irídio, o ósmio, o paládio, a platina, o ródio e o rutênio.^{3,22}

Os metais podem ser incorporados ao carvão em diferentes fases da sua formação, como no período de constituição da turfa e na constituição do antracito.

¹ Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.

² Vejehati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

³ Ohlweiler, O. A., Química inorgânica, Vol. II, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, pp. 775.

¹⁸ Lee, S., Speight, J. G., Loyalka, S. K., Handbook of alternative fuel technologies, CRC Press, Boca Raton, 2007, pp. 523.

¹⁹ Shreve, R. N., Brink Jr, J. A., Indústrias de processos químicos, Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 2008, pp. 717.

²⁰ Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., *Fuel Processing Technology* 51 (1997) 19-45.

²¹ Dai, S. et al., *International Journal of Coal Geology* 94 (2012) 3-21.

²² Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.

Em determinadas situações, a concentração de elementos traço em carvões e em cinzas pode ser maior do que em vários tipos de minérios, se tornando uma opção como fonte de metais para extração.²³

Métodos oficiais para a análise de carvão são definidos pelas normas da ASTM (do inglês *American Society for Testing and Materials*) e são utilizados em vários países.¹ Como exemplos dessas normas, podem ser citadas a norma ASTM D 3174-02, a qual descreve um método para a caracterização de cinzas¹¹, a norma ASTM D 6349-01, que descreve um método para a determinação de elementos majoritários e minoritários em carvão, coque e resíduos da combustão de carvão e coque²⁴ e a norma ASTM D 6357-00a, na qual é definido um método para a determinação de elementos traço em carvão, coque e resíduos da combustão desses materiais.²⁵

2.1.3 Aplicações dos PGEs e interesses comerciais relacionados à sua presença em carvão

Os PGEs são amplamente utilizados como catalisadores na indústria química, na produção de equipamentos elétricos e eletrônicos, bem como na confecção de jóias.⁵ Dentre as suas aplicações, Pt, Pd e Rh são utilizados no controle de gases em automóveis, fazendo parte da constituição de catalisadores automotivos. O Ir é usado juntamente com a Pt para formar uma liga Pt/Ir, a qual tem sido empregada em velas de ignição de longa vida útil.²² Ósmio e Ru são utilizados na produção de ligas duras utilizadas em implantes cirúrgicos, como em marca-passo.²⁶ Além disso, o Os é empregado na forma de complexo na catálise da hidrogenação de olefinas²⁷ e em células solares.²⁸ Porém, a maior utilização é na forma de OsO₄ para catálise de medicamentos para o controle da obesidade e do diabetes.²⁶

Os PGEs são bastante raros, sendo as suas abundâncias relativas na crosta terrestre apresentadas na Tabela 1.²²

¹ Speight, J. G., *Handbook of coal analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

¹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3174-02, ASTM International, West Conshohocken, 2002.

²² Lee, J. D., *Química inorgânica não tão concisa*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.

²³ Seredin, V. V., Finkelman, R. B., *International Journal of Coal Geology* 76 (2008) 253-289.

²⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6349-01, ASTM International, West Conshohocken, 2001.

²⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6357-00a, ASTM International, West Conshohocken, 2000.

²⁶ Girolami, G., *Nature Chemistry* 4 (2012) 954.

²⁷ Chelucci, G. *et al.*, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1824-1836.

²⁸ Swetha, T., Reddy, K. R., Singh, S. P., *The Chemical Record* 15 (2015) 457-474.

Tabela 1. Abundância de PGEs na crosta terrestre, em massa, e suas abundâncias relativas (adaptado da referência 22).

Elemento	Abundância (ppm)	Ordem de abundância relativa
Írídio	0,001	74 ^o
Ósmio	0,005	72 ^o
Paládio	0,015	69 ^o
Platina	0,01	70 ^o
Ródio	0,0001	77 ^o
Rutênio	0,0001	77 ^o

A presença de PGEs em carvão merece atenção devido ao valor econômico relacionado a subprodutos originados na combustão, além de fornecer informações geológicas.⁴ Além disso, fontes alternativas desses elementos são importantes para suprir as necessidades de consumo. Atualmente, cinzas de carvão e depósitos de resíduos de usinas termoeletricas têm se tornado fontes economicamente atraentes de metais preciosos, como os metais do grupo da platina.^{23,29} Além dessas fontes, carvões com baixo teor de carbono, como linhito e carvão sub-betuminoso, também se tornaram fontes atraentes devido à presença de PGEs.³⁰ Logo, a determinação da concentração de PGEs em carvão e cinzas torna-se necessária para avaliar a viabilidade econômica da exploração desses metais nobres nesse tipo de matriz. Além disso, em regiões da Rússia, quando o regime de combustão gera subprodutos, como cinzas, a partir de carvão contendo cerca de 50 ng g⁻¹ de PGEs, esse carvão pode ser considerado um minério como fonte de metais nobres.²⁹

Em 1933, Goldschmidt e Peters³¹ relataram concentrações entre 0,05 e 0,5 g de Pd por tonelada de cinzas e entre 0,1 e 1 g de Pt por tonelada de cinzas, além de 0,02 g de Rh por tonelada de cinzas em carvões da Alemanha. Concentrações de Ir em carvão entre 7 e 9 ng g⁻¹ e em cinzas de carvão entre 120 e 170 ng g⁻¹ foram relatadas na Bélgica.³² Nos EUA, foram registrados carvões com concentrações de

⁴ Dai, S. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.

²² Lee, J. D., *Química inorgânica não tão concisa*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.

²³ Seredin, V. V., Finkelman, R. B., *International Journal of Coal Geology* 76 (2008) 253-289.

²⁹ Seredin, V. V., *Geology of Ore Deposits* 49 (2007) 1-30.

³⁰ Bratskaya, S. Y. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 3301-3310.

³¹ Goldschmidt, V. M., Peters, Cl., *Mathematisch-Physikalische Klasse*, Heft 4 (1933) 371-386.

³² Block, C., Dams, R., *Environmental Science and Technology* 9 (1975) 146-150.

Pd entre $< 1 \text{ ng g}^{-1}$ e 3 ng g^{-1} , Pt entre < 2 e 6 ng g^{-1} e Rh entre $< 0,5$ e $1,5 \text{ ng g}^{-1}$.³³ Conforme estudo realizado por Dai *et al.*⁴, carvões localizados em determinadas regiões na China apresentam concentrações de 1 ng g^{-1} de Ir, 150 ng g^{-1} de Pd, 30 ng g^{-1} de Pt, 14 ng g^{-1} de Rh e 5 ng g^{-1} de Ru. Ósmio está presente em minerais que contem outros elementos, como Ir, Pd, Pt, Rh e Ru e é obtido comercialmente como produto do refino de outros PGEs.²⁶ Neste sentido, sendo o carvão mineral considerado uma fonte potencial desses elementos, a determinação da concentração dos PGEs em carvão é extremamente importante.

2.2 ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA: CARACTERÍSTICAS E GENERALIDADES

Os elementos pertencentes ao grupo da platina, conhecidos como PGEs, geralmente ocorrem associados uns aos outros na natureza, formando ligas metálicas, sulfetos e sulfo-arsenietos.^{3,4} A principal fonte de PGEs são os minérios de sulfetos de Ni-Cu, encontrados principalmente na África do Sul, Canadá e Rússia. O Ru, o Os e o Ir são os PGEs minoritários, obtidos como subprodutos durante a produção de Pt, Pd e Rh.⁶ Como característica comum aos metais do PGEs pode ser destacado o caráter nobre, como a dificuldade de serem oxidados, além da relativa difícil fusibilidade.³ Algumas propriedades físicas desses elementos estão apresentadas na Tabela 2.^{3,6,22,34}

³ Ohlweiler, O. A., Química inorgânica, Vol. II, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, pp. 775.

⁴ Dai, S. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.

⁶ Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2001, pp. 1341.

²² Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.

²⁶ Girolami, G., *Nature Chemistry* 4 (2012) 954.

³³ Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J., *International Journal of Coal Geology* 1 (1981) 95-99.

³⁴ Tabor, D., The hardness of metals, Clarendon Press, Oxford, 2000, pp. 175.

Tabela 2. Propriedades físicas dos PGEs (adaptado das referências 3, 6, 22 e 34).

Elemento	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição (°C)	Densidade (g cm ⁻³)*	Dureza (escala de Mohs)
Írídio	2443	(4550)	22,61	6,5
Ósmio	3045	(5025)	22,57	7,0
Paládio	1552	2940	11,99	4,8
Platina	1769	4170	21,45	4,3
Ródio	1960	3760	12,39	6,0
Rutênio	2282	(4050)	12,37	6,5

* Densidade determinada a 20 °C.

Dados entre parênteses representam valores aproximados.

Os PGEs apresentam vários estados de oxidação e tendência em formar complexos.³ O Os e o Ru são resistentes a ácidos não oxidantes e à água régia (HNO₃ + HCl na proporção 1+3, v/v), entretanto, Os reage com HNO₃ concentrado formando OsO₄, o qual é extremamente tóxico. Tanto Ru quanto Os podem ser dissolvidos com fusão alcalina, na presença de ar ou com uso de Na₂O₂ ou KClO₃.⁶

O Ir é o elemento mais denso encontrado na natureza. Juntamente com o Rh, o Ir pertence ao grupo 9 e ambos são resistentes a ácidos, porém reagem com O₂ e halogênios em temperaturas elevadas (entre 400 e 1000 °C).²² O Ir e o Rh também são resistentes à água régia, sendo que o Rh metálico pode ser dissolvido por fusão com NaHSO₄, enquanto que o Ir pode ser dissolvido por fusão alcalina⁶ e o Rh por H₂SO₄ a quente.⁵

No grupo 10 estão presentes o Pd e a Pt, ambos raros, porém mais abundantes que os outros PGEs.²² O Pd é menos resistente a ácidos; já a Pt reage com água régia. Ambos podem ser dissolvidos por fusão alcalina.⁶

³ Ohlweiler, O. A., Química inorgânica, Vol. II, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, pp. 775.

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

⁶ Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2001, pp. 1341.

²² Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.

³⁴ Tabor, D., The hardness of metals, Clarendon Press, Oxford, 2000, pp. 175.

2.3 MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

A determinação elementar de forma convencional por técnicas espectrométricas, como espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) e ICP-MS requer um tratamento adequado para converter a amostra sólida em uma solução aquosa, compatível com a técnica espectrométrica.³⁵ A escolha do método de decomposição depende da matriz, do(s) elemento(s), da faixa de concentração a ser determinada, da técnica analítica empregada na determinação e das necessidades relacionadas à exatidão e precisão.³⁶ Tanto os procedimentos envolvidos na dissolução quanto na digestão de amostras podem ser fontes de contaminação e/ou perdas de analitos. Os principais métodos de decomposição utilizados na análise de traços são a fusão, a decomposição por via úmida (sistemas abertos, fechados e em fluxo) e a combustão (sistemas abertos e fechados).¹⁰

2.3.1 Fusão

A fusão é um método de decomposição utilizado para amostras que não são dissolvidas (ou dissolvidas lentamente/parcialmente) por ácidos concentrados à quente. Esse método é adequado para amostras que contenham silicatos, aluminatos, entre outros compostos.³⁶ De um modo geral, a fusão não é aplicada para amostras visando à análise de traços, devido a contaminações que ocorrem durante esse processo.³⁷ Na fusão, a amostra finamente moída é misturada com um fundente com caráter ácido ou básico. A mistura amostra/fundente é colocada em um cadinho, o qual é aquecido até que a amostra se dissolva totalmente na solução fundida. Após resfriar, o material resultante no cadinho pode ser solubilizado com ácido diluído ou água. Os fundentes ácidos, tais como o ácido bórico, são utilizados

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., Sample preparation for trace element analysis, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

³⁵ Flores, E. M. M., Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 400.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

³⁷ Stoeppler, M., Sampling and sample preparation: practical guide for analytical chemists, Springer-Verlag, Berlin, 1997, pp. 202.

para a decomposição de amostras com altos teores de carbonatos e óxidos básicos; já os fundentes básicos, tais como carbonato de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, são adequados para amostras com altos teores de silicatos, aluminossilicatos e carbeto de silício.³⁶ No caso de PGEs, o peróxido de sódio pode ser utilizado, pois atua como um fundente básico oxidante para ligas metálicas insolúveis em ácidos.^{5,36}

2.3.2 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida (digestão por via úmida) utilizando ácidos oxidantes é o método de preparo de amostras mais comumente utilizado, no qual a amostra é submetida ao ataque ácido durante o aquecimento.¹⁰ Na maioria dos métodos de digestão por via úmida, são utilizadas misturas de ácidos oxidantes e não oxidantes, além de peróxido de hidrogênio.^{9,10} A pureza dos ácidos empregados nesses métodos é um fator relevante, uma vez que influenciam diretamente os valores dos brancos e, conseqüentemente, no limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*), sendo geralmente necessária a purificação dos ácidos disponíveis através de um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição do respectivo ácido (conhecido como *sub-boiling distillation*).⁵ Na Figura 2 está representada a composição de misturas de ácidos utilizados para a decomposição por via úmida em escala crescente de poder oxidante.³⁸

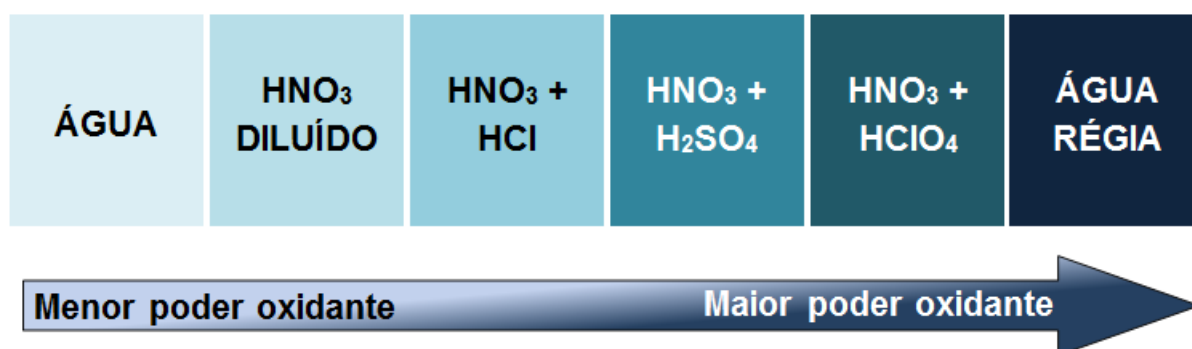


Figura 2. Poder oxidante de algumas misturas ácidas utilizadas para decomposição por via úmida (adaptado da referência 38).

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

⁹ Flores, E. M. M. et al., *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., *Sample preparation for trace element analysis*, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

³⁸ Mitra, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, Vol. 162, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp. 458.

A digestão por via úmida frequentemente possibilita destruir a matriz, o que se torna uma vantagem na subsequente análise, uma vez que certas interferências são eliminadas.¹⁰ Esse método pode ser executado em sistemas abertos ou fechados¹⁰ com aquecimento convencional utilizando blocos digestores ou com aquecimento por radiação micro-ondas.⁹ Em sistemas utilizando frascos abertos, a decomposição pode ser comprometida devido a temperatura de ebulição dos ácidos ser limitada pela pressão ambiente, além dos riscos de contaminação cruzada que podem elevar os valores dos brancos.^{10,39} Por outro lado, sistemas que utilizam frascos fechados possibilitam melhoras na eficiência da digestão e redução no tempo do procedimento de decomposição de amostras, devido ao aumento da temperatura de ebulição da solução ácida utilizada para digestão, que contribui para o aumento de seu poder de oxidação.⁹

Devido às dificuldades de solubilização de PGEs frente a vários ácidos, podem ser feitas alterações na composição das misturas ácidas. Água régia é uma das misturas ácidas mais oxidantes, utilizada na decomposição de catalisadores visando a solubilização de PGEs. No caso de Ru, a redução da quantidade de HNO₃ na mistura ácida é vantajosa. As condições de decomposição, como a utilização de aquecimento por micro-ondas e sistemas de alta pressão melhoram a eficiência da digestão.⁵ De acordo com Van Hoecke *et al.*⁷ e Muller⁸, o uso de água régia invertida (HNO₃ + HCl na proporção 3+1, v/v) também foi sugerida como alternativa para a dissolução de PGEs em fármacos, porém os resultados para Os não foram satisfatórios.

2.3.2.1 Decomposição por via úmida em sistema aberto

A digestão por via úmida em sistema aberto é um dos métodos mais utilizados para decomposição de amostras. Como vantagens, podem ser citados o baixo custo operacional e o emprego de menores temperaturas (quando comparado com métodos de decomposição por via seca), o que reduz os riscos de perdas de

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

⁹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., *Sample preparation for trace element analysis*, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

³⁹ Muller, A. L. H. *et al.*, *Analytical Methods* 7 (2015) 5218-5225.

analitos por volatilização. Porém, quando é utilizado HNO_3 como oxidante, as baixas temperaturas interferem no poder oxidante do ácido frente a várias matrizes.^{10,36}

Na digestão por via úmida é necessária uma etapa de refluxo para evitar que o ácido seja volatilizado durante o aquecimento. Sendo assim, os frascos empregados durante a decomposição necessitam de algum sistema de condensação. Na maioria dos casos são utilizados sistemas com aquecimento convencional, como bico de Bunsen, chapa de aquecimento ou bloco com aquecimento.¹⁰

2.3.2.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado

Uma das limitações impostas pela decomposição por via úmida em sistemas abertos é a perda de analitos voláteis.³⁶ Porém, esse problema é minimizado quando a digestão é realizada em frascos fechados, além de apresentar a vantagem da minimização dos riscos de contaminação externa.^{10,40} Outra vantagem que os sistemas fechados apresentam é o aumento na eficiência da oxidação da matéria orgânica e, conseqüentemente, a redução no tempo de digestão.⁴¹ A digestão em sistemas fechados é adequada para a decomposição de amostras visando à análise de traços e ultratraços.¹⁰

Sistemas fechados de decomposição tem sido utilizados com diferentes misturas de ácidos para diversos tipos de amostras, como materiais geológicos e ambientais para a determinação de PGEs.⁴² O primeiro sistema fechado foi proposto no final do século XIX, conhecido como técnica de Carius (tubo de Carius). Nesse sistema, a amostra e o HNO_3 são misturados em um tubo de quartzo, o qual é selado e aquecido por várias horas, sendo alcançadas pressões internas acima de 100 bar e temperaturas de 250 a 300 °C.¹⁰ Esse método foi utilizado para a decomposição de cinzas de carvão para a posterior análise de PGEs.⁴³ Qi *et al.*⁴⁴ utilizaram um sistema de destilação para separar Os de amostras geológicas, no qual a solução resultante da decomposição com o tubo de Carius é aquecida até a

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., *Sample preparation for trace element analysis*, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁴⁰ Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁴¹ Bizzi, C. A. *et al.*, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

⁴² Suoranta, T., Niemela, M., Peramaki, P., *Talanta* 119 (2014) 425-429.

⁴³ Qi, L., Gao, J., *International Journal of Coal Geology* 75 (2008) 189-193.

⁴⁴ Qi, L. *et al.*, *Geochemical Journal* 41 (2007) 407-414.

ebulição (cerca de 112 °C para a solução de água régia). O sistema é resfriado com água e o vapor de OsO₄ é recolhido em 5 mL de uma solução de HCl 5% (v/v) resfriada em um banho de gelo. Segundo os autores, após 90 min de destilação, aproximadamente 95% do Os é aprisionado na solução de HCl.⁴⁴

2.3.2.3 Sistema para decomposição a altas temperaturas e pressões

O sistema para decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA, do inglês *High Pressure Asher*[®], Anton Paar GmbH, Áustria) foi desenvolvido por Knapp, e suporta temperaturas e pressões de até 320 °C e 130 bar, respectivamente.^{10,36} Trata-se de um sistema fechado, no qual a pressão interna resultante do vapor do ácido e dos gases da reação de decomposição da amostra orgânica é balanceada por uma pressão externa de N₂. No sistema HPA são utilizados frascos de quartzo, aquecidos até 320 °C em uma autoclave sob uma pressão externa.⁴⁵ Nas condições de 320 °C e 130 bar é possível obter soluções digeridas com teor de carbono residual inferior a 0,1%.³⁶

Como vantagens da digestão com HNO₃ a altas temperaturas, pode-se destacar a decomposição eficiente de materiais biológicos e alimentícios sem a necessidade do uso de HClO₄, a minimização de interferências causadas por resíduos contendo carbono durante a etapa de determinação por técnicas espectrométricas, uma vez que praticamente todo o carbono na amostra biológica é oxidado a CO₂. Ainda há redução dos riscos de perdas de analitos voláteis.³⁶ Na Figura 3 está representado um esquema da câmara de alta pressão do sistema HPA.

¹⁰ Mester, Z., Sturgeon, R., Sample preparation for trace element analysis, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁴⁴ Qi, L. *et al.*, *Geochemical Journal* 41 (2007) 407-414.

⁴⁵ Knapp, G., *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 317 (1984) 213-219.

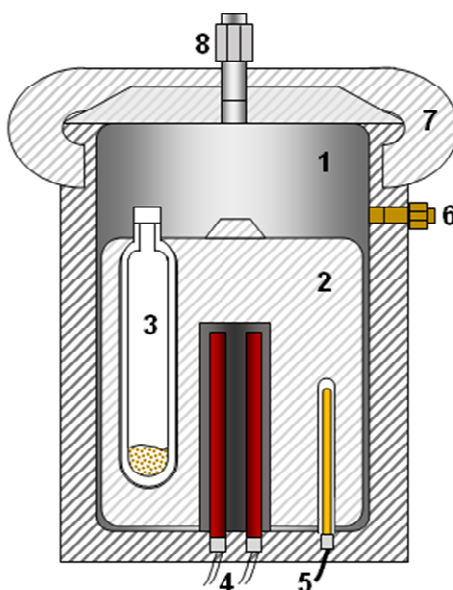


Figura 3. Representação de um corte esquemático da câmara de alta pressão do sistema HPA: 1) câmara de alta pressão, 2) bloco de aquecimento, 3) frasco de decomposição, 4) sistema de aquecimento, 5) sensor de temperatura, 6) válvula de entrada de N₂, 7) tampa do sistema e 8) válvula de segurança (adaptado da referência 36).

O sistema HPA com água régia foi utilizado para a decomposição de amostras de poeira depositada em rodovias e amostras superficiais de solo para a posterior determinação de Pt, Pd, Ru e Ir.⁴⁶ Os PGEs também foram determinados em materiais de referência geológicos após a sua decomposição em sistema HPA utilizando mistura ácida de HCl e HNO₃.⁴⁷

2.3.3 Combustão

Amostras com matrizes orgânicas podem ser decompostas por métodos de combustão, os quais convertem os analitos em uma forma inorgânica e normalmente são retidos em uma solução absorvedora adequada.³⁶ Um exemplo pioneiro utilizando a combustão foi descrito por Hempel⁴⁸ em 1892, no qual o autor buscou uma alternativa mais barata à bomba de combustão desenvolvida por Berthelot, em

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁴⁶ Muller, M., Heumann, K. G., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 109-115.

⁴⁷ Meisel, T. *et al.*, *Analyst* 126 (2001) 322-328.

⁴⁸ Hempel, W., *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 13 (1892) 393-394.

1881. No sistema desenvolvido por Hempel, amostras de carvão e amostras orgânicas foram decompostas para a determinação de enxofre. O sistema desenvolvido pelo autor consiste em um frasco (garrafa) de vidro com volume de 10 L tampado com uma rolha de borracha com três aberturas, sendo uma para uma torneira de vidro e duas para dois tubos de vidro. Nesses dois tubos de vidro estão inseridos dois fios de platina, os quais são conectados a um cesto de platina, fechando o circuito. Para fazer a combustão da amostra, esta é posicionada no cesto conectado aos fios de platina e os tubos de vidro são preenchidos com Hg. O frasco de vidro é posicionado dentro de uma capa de porcelana, preenchida com água até as proximidades do gargalo da garrafa, a qual contém água destilada como solução absorvedora. O frasco é preenchido com O₂, tampado com a rolha contendo os fios e o cesto de platina e uma bateria conectada externamente aos tubos de vidro com Hg fornece a energia para iniciar a ignição. A solução absorvedora é retirada cerca de uma hora após a combustão da amostra.⁴⁸

Neste texto serão abordados brevemente os seguintes métodos de combustão para aplicação geral: a decomposição por via seca em fornos tipo mufla, a combustão em frasco de Schöniger e a bomba de combustão.

2.3.3.1 Decomposição por via seca em fornos tipo mufla

O método da decomposição por via seca em fornos tipo mufla consiste na combustão da fração orgânica da amostra na presença de O₂ proveniente do ar em sistema aberto, resultando geralmente em um resíduo inorgânico solúvel em ácido diluído. O cadinho contendo a amostra é colocado na mufla e aquecido até a queima total do material orgânico. Geralmente, a temperatura utilizada para a pirólise da fração orgânica está entre 450 e 550 °C. Por se tratar de um sistema aberto, esse método apresenta limitações, pois certos elementos, como a maioria dos não metais é oxidada a espécies voláteis, podendo ser perdidas parcialmente ou totalmente. Nesse sentido, podem ser utilizados aditivos, como HNO₃, H₂SO₄, óxidos e hidróxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, nitratos de metais alcalino-terrosos e acetato de magnésio, com a finalidade de minimizar a volatilização de

⁴⁸ Hempel, W., *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 13 (1892) 393-394.

analitos presentes nas cinzas, além de acelerarem a oxidação e prevenirem a reação de componentes das cinzas com as paredes do cadinho.³⁶

2.3.3.2 Combustão em frasco de Schöniger

O frasco de Schöniger, também conhecido como frasco de combustão com oxigênio, é um sistema no qual a amostra é envolta em um papel (normalmente papel-filtro) fixado em uma haste de platina. Um frasco erlenmeyer contendo uma solução absorvedora adequada para reter os analitos é purgado com O₂ e o papel contendo a amostra é aceso e inserido no frasco, de modo a não entrar em contato com a solução absorvedora.^{9,36,49} Após a combustão, o frasco é agitado manualmente para a lavagem das paredes e, então, aberto para a retirada da solução absorvedora contendo os analitos. Como limitações, pode ser destacada a pequena quantidade de massa de amostra decomposta (cerca de 50 mg para um frasco de 500 mL) e a baixa frequência analítica, além de riscos de contaminação causada pelos materiais que envolvem o papel com a amostra. Entretanto, é um sistema de custo relativamente baixo e uma amostra pode ser decomposta em cerca de 10 min.⁴⁹

2.3.3.3 Bomba de combustão

A decomposição em bomba de combustão tem sido aplicada para amostras com matrizes orgânicas, tais como amostras biológicas, petróleo, carvão, polímeros, sedimentos e resíduos.⁹ O sistema é constituído por uma bomba de aço, pressurizada com 20 a 30 bar de O₂, na qual a amostra é queimada e os analitos são retidos em uma solução absorvedora presente no frasco. A amostra é prensada e posicionada em um suporte metálico. Um fio de platina é colocado sobre a amostra e conectado a dois eletrodos onde é aplicada uma corrente elétrica com a finalidade de iniciar a ignição. Após a combustão da amostra, o sistema é resfriado (podendo ser utilizado banho de água ou gelo para agilizar o processo) e a solução com os analitos recolhida.^{9,36} O método apresenta como desvantagem o risco de

⁹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁴⁹ Arruda, M. A. Z., *Trends in sample preparation*, Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 304.

contaminação, sendo que o interior do frasco pode ser revestido com quartzo ou sílica fundida para evitar o contato da solução absorvedora com a superfície metálica da bomba de combustão. Além disso, a etapa de refluxo é manual e o método permite a decomposição de apenas uma amostra por ciclo. Como vantagem, pode ser destacado o baixo teor de carbono residual.⁹

2.4 RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

A utilização da radiação micro-ondas no preparo de amostras tem sido empregada desde a década de 1970 devido às suas vantagens, como aquecimento direto da solução ácida, proporcionando maiores taxas de aumento da temperatura, em menos tempo. O aquecimento seletivo e a economia de energia são também particularidades desta forma de aquecimento, uma vez que a radiação aquece de forma direta a solução contida nos frascos de digestão. Além disso, há uma disponibilidade de equipamentos comerciais compactos com possibilidade de controle de vários parâmetros durante a sua operação.³⁵

A capacidade de absorver, refletir ou transmitir a radiação micro-ondas depende das propriedades intrínsecas do material. A radiação micro-ondas é amplamente empregada na digestão de amostras com soluções ácidas. Em geral, para uma solução interagir com a radiação micro-ondas, ela deve ser polar ou possuir íons dissolvidos, que possam interagir com a radiação eletromagnética. A interação entre a radiação micro-ondas com líquidos polares causa a rotação dipolar enquanto que a interação do campo eletromagnético oscilante com os íons em solução causa a condução iônica; como consequência, o movimento forçado que as moléculas e os íons sofrem no líquido, eleva a temperatura do meio. Esse aquecimento é uniforme e localizado na região sob influência da radiação micro-ondas, pois cada molécula é responsável pelo efeito do aquecimento.³⁵

Basicamente há dois sistemas comerciais de fornos de micro-ondas: o sistema com radiação micro-ondas focalizada, o qual permite a decomposição de maiores massas de amostras quando o sistema é operado à pressão atmosférica e o forno de micro-ondas com cavidade, no qual a decomposição de amostras ocorre

⁹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

³⁵ Flores, E. M. M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 400.

a altas temperaturas em um ambiente oxidante. Fornos de micro-ondas com cavidade apresentam como principal vantagem a possibilidade de atingir temperaturas acima do ponto de ebulição do reagente, devido à elevada pressão atingida internamente nos frascos, aumentando a eficiência da decomposição. Além disso, há outras vantagens, como a minimização dos riscos de perda de analitos e contaminação, o menor consumo de reagentes, o que reduz os valores dos brancos analíticos, bem como a decomposição simultânea de várias amostras, aumentando a frequência analítica.⁴⁹

2.4.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Por se tratar de um sistema fechado, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD, do inglês *microwave-assisted wet digestion*) apresenta limitação para a decomposição de massas de amostras muito elevadas, quando comparado com sistemas abertos, pois a pressão resultante no interior do frasco depende da pressão de vapor do ácido utilizado e da pressão gerada pelos gases produzidos.³⁶ Por outro lado, para contornar este problema, o uso de sistemas de micro-ondas com a radiação focalizada em sistema aberto permite a decomposição de massas maiores de amostra com alto teor de carbono.⁴⁹ Munoz *et al.*⁵⁰ avaliaram a decomposição de óleo diesel e petróleo em sistema aberto com radiação micro-ondas focalizada, sendo possível a digestão de 0,85 g de amostra para a determinação de elementos traço. Porém, de acordo com os autores, esse método é inadequado para posterior determinação de analitos voláteis.

Segundo Antes *et al.*⁴⁰, para a decomposição de carvão visando a determinação de As, Cd, Hg e Pb, a MAWD não foi viável, apresentando maior consumo de reagente e altos valores para os brancos. Além disso, a massa foi limitada em 250 mg, e o teor de carbono residual foi de 15%. Corazza¹² decompôs por MAWD amostras de carvão com diferentes teores de cinzas, obtendo recuperações satisfatórias para As, Cd, Hg, Pb e S, porém o teor de carbono residual nos digeridos foi de aproximadamente 28%.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁴⁰ Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁴⁹ Arruda, M. A. Z., Trends in sample preparation, Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 304.

⁵⁰ Munoz, R. A. A. *et al.*, *Energy & Fuels* 21 (2007) 295-302.

2.4.2 Combustão iniciada por radiação micro-ondas

A combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC, do inglês *microwave-induced combustion*) foi desenvolvida por Flores *et al.*⁵¹, e é amplamente aplicada para a decomposição de amostras orgânicas em frascos de quartzo pressurizados com O₂. Esse método combina as vantagens dos sistemas clássicos de combustão, como a bomba de combustão e o frasco de Schöniger, com a digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas.^{36,51} Além disso, a MIC permite a decomposição da amostra em poucos minutos, com mínimo consumo de reagentes, baixos teores de carbono residual, baixos valores dos brancos analíticos e obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação. O método utiliza frascos de quartzo de alta pureza, fechados com tampas de politetrafluoretileno (PTFE, do inglês *polytetrafluoroethylene*) e suportes de quartzo para alocar a amostra durante a etapa de combustão.³⁶ Uma representação da evolução dos sistemas de combustão em sistemas fechados está apresentada na Figura 4.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

⁵¹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

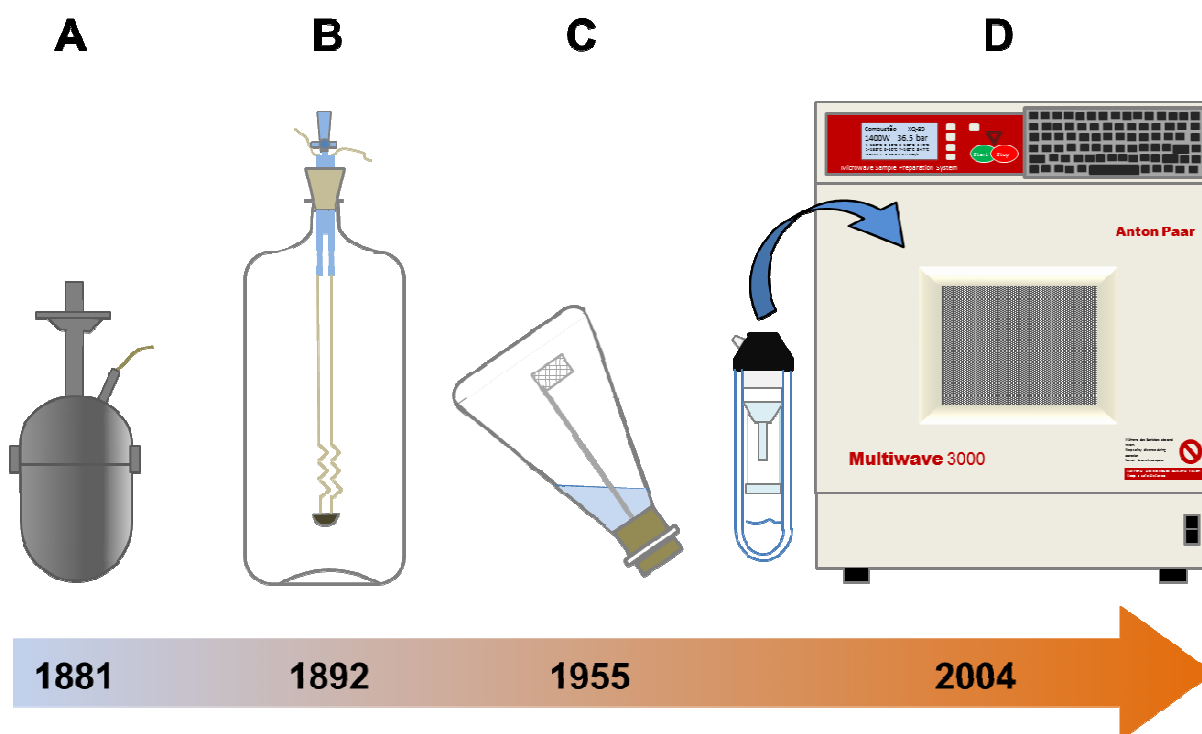


Figura 4. Evolução dos sistemas fechados de combustão. A) Representação de um dos sistemas desenvolvidos por Berthelot em 1881 (adaptado da referência 52), B) sistema proposto por Hempel em 1892 (adaptado da referência 48), C) frasco de Schöniger desenvolvido em 1955 (adaptado da referência 9) e D) sistema de combustão iniciada por micro-ondas desenvolvido em 2004 por Flores *et al.*⁵¹

O procedimento da MIC consiste basicamente de um suporte de quartzo, no qual é inserido um disco de papel umedecido com uma solução de NH_4NO_3 50% (v/v), com a finalidade de iniciar a combustão. A amostra é posicionada sobre o papel umedecido e o suporte é inserido no frasco de quartzo, contendo uma solução absorvedora adequada. Após, o frasco é fixado em um rotor e pressurizado, geralmente, com 20 bar de O_2 . O rotor é posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas e inicia-se a irradiação. Após a reação de combustão, os gases são absorvidos na solução absorvedora, sendo que uma etapa de refluxo

⁹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁴⁸ Hempel, W., *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 13 (1892) 393-394.

⁵¹ Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

⁵² Sunner, S., Mansson, M., *Experimental chemical thermodynamics: combustion calorimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1979, pp. 428.

geralmente é aplicada a fim de assegurar a recuperação mais eficiente dos analitos.⁵³

O método da MIC tem sido empregado para diversas amostras orgânicas e inorgânicas visando à determinação de metais, não metais, halogênios e elementos terras raras, por diferentes técnicas de determinação. Como alguns exemplos, podem ser citados a decomposição de carvão para a determinação de As, Cd, Hg e Pb por ICP-OES¹² e ICP-MS⁴⁰ e Br, Cl, F e I por cromatografia de íons (IC, do inglês *ion chromatography*)⁵⁴; a determinação de metais em produtos farmacêuticos por ICP-MS^{8,55}; a determinação de metais em fluoropolímeros por ICP-MS e ICP-OES⁵⁶ e a determinação de halogênios e enxofre em poliimida por IC e ICP-MS.⁵⁷ A MIC também foi utilizada de forma eficiente na decomposição de coque de petróleo para a determinação de enxofre por ICP-OES⁵³ e na decomposição de petróleo para a determinação de elementos terras raras por ICP-MS⁵⁸, além da decomposição de óleo diesel para a determinação de enxofre por ICP-OES.⁵⁹ Os PGEs também foram determinados por ICP-MS em produtos farmacêuticos após a decomposição pelo método da MIC.⁸

2.5 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS COM PLASMA EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM CARVÃO

Técnicas espectrométricas empregando plasma como fonte de excitação/ionização, como a técnica de ICP-MS, podem ser utilizadas para a determinação de PGEs em amostras geológicas.^{47,60} Já a técnica de ICP-OES é recomendada para a determinação de elementos majoritários, minoritários e elementos traço em carvão.²⁴

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

²⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6349-01, ASTM International, West Conshohocken, 2001.

⁴⁰ Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁴⁷ Meisel, T. *et al.*, *Analyst* 126 (2001) 322-328.

⁵³ Mello, P. A. *et al.*, *Analytical Letters* 41 (2008) 1623-1632.

⁵⁴ Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

⁵⁵ Barin, J. S. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (2016) 4547-4566.

⁵⁶ Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 374-380.

⁵⁷ Krzyzaniak, S. R. *et al.*, *Talanta* 158 (2016) 193-197.

⁵⁸ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

⁵⁹ Cruz, S. M. *et al.*, *Fuel* 160 (2015) 108-113.

⁶⁰ Ely, J. C. *et al.*, *Chemical Geology* 157 (1999) 219-234.

2.5.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP-OES é multielementar, sendo que avanços propiciaram a possibilidade de análise em uma ampla faixa de comprimentos de onda.⁶¹ Certos elementos apresentam várias linhas de emissão.⁶² O uso de ácidos nos processos de decomposição de amostras e a presença de elevadas concentrações de sais também podem causar efeitos indesejados durante a determinação por ICP-OES, chamados de interferências não espectrais. Um desses efeitos é físico, como a alteração na viscosidade e na tensão superficial, afetando a aspiração e nebulização da amostra. Além disso, a densidade e volatilidade da amostra também são modificadas.⁶¹ Outra forma de interferência não espectral é a alteração na temperatura do plasma.⁶²

2.5.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A utilização da ICP-MS para a quantificação de PGEs em diversas matrizes, tais como, minérios, rochas, produtos industriais, materiais biológicos, ambientais e efluentes tem sido relatada, principalmente devido aos baixos LODs e à possibilidade da análise multielementar precisa.⁵ Entretanto, interferências também ocorrem nessa técnica, principalmente, quando envolve amostras de composição complexa e/ou de difícil decomposição.⁵ Os principais tipos de interferências que afetam a determinação por ICP-MS são as interferências espectrais⁶³, causadas por íons monoatômicos e poliatômicos resultantes da matriz, das soluções utilizadas no preparo e dos gases usados na geração do plasma.⁶⁴ Exemplos desse tipo de interferência ocorrem com isótopos de Pt, afetados pela presença de HfO; Pd, afetado por ZrO, YO, MoO e Cd; Rh, afetado por Pb, ArCu, RbO e SrO.⁶⁵ Esse mesmo comportamento também foi verificado por Gomez *et al.*⁶⁶ Qi *et al.*⁴³ relataram

⁵ Balcerzak, M., *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.

⁴³ Qi, L., Gao, J., *International Journal of Coal Geology* 75 (2008) 189-193.

⁶¹ Trevizan, L. C., Nobrega, J. A., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18 (2007) 678-690.

⁶² Nolte, J., *ICP emission spectrometry: a practical guide*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp.267.

⁶³ Balcaen, L. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 894 (2015) 7-19.

⁶⁴ Niemela, M. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 521 (2004) 137-142.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

interferências na determinação de Pd e Pt em carvão por ICP-MS devido a Cu, Zn, Sr, Y e Hf.

Com relação ao Os, problemas na determinação por ICP-MS foram relatados por Van Hoecke *et al.*⁷ e Muller⁸, os quais observaram um efeito de memória causado provavelmente pela formação da espécie volátil OsO₄ durante o processo de digestão de produtos farmacêuticos utilizando HNO₃.

Tendo em vista os problemas relacionados com os efeitos da matriz e a concentração de ácido resultante na solução decomposta, a escolha de um método adequado de preparo de amostra é fundamental para minimizar as interferências em ICP-MS bem como em ICP-OES, a fim de garantir uma análise de qualidade.

2.6 TRABALHOS RELACIONADOS COM A DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO

Para demonstrar as particularidades dos métodos já utilizados para a determinação de PGEs em carvão (ou amostras relacionadas), alguns trabalhos disponíveis na literatura foram resumidos e estão apresentados na Tabela 3, sendo dada ênfase ao método de decomposição, além de ser(em) apresentada(s) a(s) técnica(s) de determinação usada(s) em cada caso. Ainda, devido às poucas informações sobre materiais de referência certificados (CRMs, do inglês *certified reference materials*) de carvão para PGEs, foram escolhidos alguns trabalhos que utilizaram CRMs de material geológico para a verificação da exatidão dos métodos propostos.

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

Tabela 3. Métodos disponíveis na literatura relacionados à determinação de PGEs em carvão e amostras afins.

Amostra	Analitos	Método de decomposição	Técnica de determinação	Referência
Carvão	Ir, Pd, Pt, Rh, Ru	As amostras foram moídas, secas a 105 °C por 8 h e decompostas a 750 °C durante 5 h, em forno tipo mufla. Na sequencia, HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ foi adicionado às cinzas (200 mg) seguido da adição de 2 mL de HF e 6 mL de HCl. Após a dissolução e evaporação, o resíduo final foi dissolvido com 1 mL de HNO ₃ 5 mol L ⁻¹ . A mistura foi evaporada até a secagem e após essa etapa, as amostras foram avolumadas a 100 mL com H ₂ O deionizada. Em alíquotas de 5 mL foram adicionados 10 µg L ⁻¹ de Re como padrão interno.	HR-ICP-MS	4
Carvão (linhito)	Au, Pd, Pt	As amostras foram secas à temperatura ambiente, moídas e decompostas com água régia. Os analitos foram pré-concentrados com uso de sorventes seletivos. Paralelamente, o material orgânico (ácidos húmicos) presente nas amostras passou por um processo de extração alcalina para avaliar o teor de Au nessa fração.	GF AAS	30
Carvão Xisto CRMs geológicos: WGB-1 (gabro), TDB- 1 (basalto), WPR-1 (peridotito)	Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru	Cerca de 10 g de carvão (na forma de pó) foram decompostos a 750 °C em forno tipo mufla. As cinzas resultantes (enriquecidas com ¹⁹³ Ir, ¹⁹⁰ Os, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁹⁴ Pt e ¹⁰¹ Ru) foram decompostas em tubo de Carius com 25 mL de água régia por 10 h a 250 °C (o tubo de Carius foi inserido em uma autoclave preenchida com água para evitar explosão). Após a decomposição e o resfriamento, a solução resultante foi centrifugada; o sobrenadante foi retirado e destilado	ICP-MS	43

⁴ Dai, S. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.

³⁰ Bratskaya, S. Y. *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 3301-3310.

⁴³ Qi, L., Gao, J., *International Journal of Coal Geology* 75 (2008) 189-193.

		(sistema de destilação para Os). Após a destilação, a solução restante foi pré-concentrada para os demais PGEs e purificada com uma resina de troca catiônica.		
Materiais de referência geológicos: CHR-Bkg (cromitito), TDB-1 (basalto), WGB-1 (gabro)	Ir, Os, Pd, Pt, Re, Ru	As amostras foram homogeneizadas e até 2 g foram transferidos para frascos de quartzo com capacidade de 90 mL. Foi feita a adição dos analitos (<i>spike</i>) às amostras, seguido da adição de 3 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ (resfriado) e 5 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ . Os frascos foram pressurizados com 100 bar de N ₂ e aquecidos a 300 °C por 4 h em um sistema HPA.	ICP-MS	47
Material de referência geológico: UMT-1 (formado pela mistura de rejeitos de rochas ultramáficas)	Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru	Para a decomposição das amostras foram utilizadas bombas de PTFE sobre uma chapa de aquecimento com HF e HNO ₃ . Para a completa dissolução foram utilizadas bombas de alta pressão de PTFE, inseridas em uma capa de aço. Nesse caso, a dissolução das amostras foi feita a 150 °C durante 24 h com HF + HNO ₃ (3+4, v/v) seguida da adição de água régia. A solução resultante foi evaporada, tratada com HCl 12 mol L ⁻¹ , evaporada novamente e dissolvida em 2 a 4 mL de HCl 0,6 mol L ⁻¹ . Para eliminar possíveis interferentes, foi utilizada uma coluna de troca catiônica, na qual os PGEs e Au foram eluídos e coletados, enquanto que espécies neutras e positivas ficaram retidas na resina da coluna.	USN-ICP-MS	60
CRMs geológicos: SARM-7 (minério de platina), JSd-2	Ir, Pd, Pt, Rh, Ru Interferentes: Cd, Cu, Hf, Mo, Pb, Rb, Sr, Y	Os CRMs e as amostras de poeira coletadas em rodovias foram decompostos por MAWD, sendo misturados 0,1 a 0,2 g de amostra com 3 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ e 0,5 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ em	ICP-MS	65

⁴⁷ Meisel, T. *et al.*, *Analyst* 126 (2001) 322-328.

⁶⁰ Ely, J. C. *et al.*, *Chemical Geology* 157 (1999) 219-234.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

(sedimento); Poeira coletada ao longo de rodovias e em plantas	Zn, Zr	frascos de PTFE. Após 15 min de repouso, 1 mL de HF 23 mol L ⁻¹ foi acrescentado à mistura e a decomposição foi feita em 5 etapas: 5 min a 250 W; 5 min a 400 W; 5 min a 500 W; 10 min a 650 W; 5 min a 300 W e resfriamento por 5 min. Após, as soluções resultantes foram evaporadas (não ultrapassando 95 °C) e os resíduos dissolvidos em 1 mL de HCl 2,5% e HNO ₃ 1,3% e avolumados a 50 mL com água bidestilada. As amostras de plantas foram decompostas por MAWD utilizando 4 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e 1,5 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ após 10 min de repouso. Em caso de digestão incompleta, foi adicionado 0,5 mL de HF 23 mol L ⁻¹ .		
Carvão; Xisto; Material de referência geológico: TDB-1 (basalto)	Ir, Os, Pd, Pt	Cerca de 5 g de amostra foram enriquecidos com ¹⁹¹ Ir, ¹⁹⁰ Os, ¹⁰⁵ Pd e ¹⁹⁸ Pt, misturados com fundente de bórax-níquel-enxofre e decompostos por NiS <i>fire assay</i> durante 2 h a 1020 °C. Após resfriar, o material foi removido e dissolvido com HCl 6,2 mol L ⁻¹ . A solução resultante foi filtrada em filtro de celulose de 0,45 µm, o qual foi dissolvido a quente com HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ ultrapuro.	ICP-MS	67
Cinzas de carvão	Au, Pt	<i>Fire assay.</i>	AAS: análise semiquantitativa	68
Carvão	Au, Pt	As amostras foram secas, maceradas, moídas e convertidas em cinzas à baixa temperatura. Essas cinzas foram decompostas por fusão alcalina em cadinhos de Ni com Na ₂ O ₂ e NaOH. O material resultante foi lixiviado com H ₂ O e tratado com HCl. Essa solução foi absorvida em uma coluna de troca aniônica, a qual foi enxaguada	NAA	69

⁶⁷ Baioumy, H. M., Eglinton, L. B., Peucker-Ehrenbrink, B., *Chemical Geology* 285 (2011) 70-81.

⁶⁸ Cherepanov, A. A., *Russian Journal of Pacific Geology* 2 (2008) 110-121.

⁶⁹ Chyi, L. L., *Economic Geology* 77 (1982) 1592-1597.

		com H ₂ O.		
Carvão; Material de referência de carvão (SRM- 1632)	Pd, Pt, Rh	Cerca de 3 g de amostra na forma de pó foram decompostas por <i>fire assay</i> ; o material resultante foi dissolvido com água régia, e após ser seco, foi dissolvido com 1 mL de HCl 6,0 mol L ⁻¹ .	GF AAS	70
Carvão	Au, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru	As amostras foram secas, moídas e decompostas por <i>fire assay</i> entre 400 e 450 °C.	ICP-MS; NAA	71
Coque; CRM de poeira de rodovia (BCR-723)	Pt	As amostras de coque foram moídas em gral de ágata e calcinadas a 600 °C durante três ou seis dias. Após, as amostras foram decompostas em forno de micro-ondas utilizando frascos de PTFE, sendo digeridos de 50 a 100 mg de coque (calcinado) ou BCR-723 com 2 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ e 6 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ . Nesse estágio, o aquecimento foi feito por 15 min até atingir 200 °C e mantido por mais 15 min. Após resfriar, foi adicionado 1 mL de HF 23 mol L ⁻¹ e a decomposição continuou com uso de micro-ondas, sendo o aquecimento por 15 min até alcançar 210 °C e mantido por mais 15 min a 210 °C. Após resfriar, as amostras foram aquecidas até a secagem e adicionados 2 mL de HCl 12 mol L ⁻¹ . Essa etapa de secagem foi realizada duas vezes. Os digeridos foram recolhidos e avolumados a 25 mL com HCl 2 mol L ⁻¹ . Alternativamente, 15 a 20 mL da solução da amostra decomposta (HCl 2 mol L ⁻¹) foram diluídas a 40 mL com H ₂ O ultrapura e foram	ICP-MS	72

⁷⁰ Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J., *International Journal of Coal Geology* 1 (1981) 95-99.

⁷¹ Van der Flier-Keller, E., *Energy Sources* 12 (1990) 225-238.

⁷² Niemela, M., Huttunen, S. M., *Microchimica Acta* 166 (2009) 255-260.

		adicionados 2 mL de Triton X-100 a 10% (m/v) em H ₂ O e 2 mL de mercaptobenzotiazol a 1% em NH ₄ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Após 15 min, 0,5 mL de SnCl ₂ a 10% em HCl 6 mol L ⁻¹ foi adicionado e os frascos aquecidos em forno micro-ondas durante 5 min, até alcançar 90 °C, sendo mantida essa temperatura por 1 h. Após resfriar, os frascos foram refrigerados a 5 °C em refrigerador por 30 min e a -18 °C em freezer por 15 min. A fase aquosa foi decantada e a fase com os surfactantes foi enxaguada com H ₂ O ultrapura gelada. Essa fase foi diluída a 20 mL com HCl 1 mol L ⁻¹ .		
Materiais de referência de cromitito (CHR-Bkg, GAN Pt-1 e HHH)	Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru	As amostras (3 ou 5 g) foram enriquecidas com isótopos de Ir, Os, Pd, Pt, Re e Ru e decompostas com uma mistura de HNO ₃ + HCl (5+2, v/v) a 300 °C e 125 bar por 5 a 15 h em um sistema HPA. Ósmio foi determinado pela aspiração de OsO ₄ formado durante a digestão. Sólidos remanescentes foram removidos por centrifugação e os ácidos concentrados evaporados em chapa de aquecimento. O excesso de Cr proveniente da matriz foi removido pela dissolução do resíduo em uma solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , a qual foi filtrada em uma resina de troca catiônica.	ICP-MS	73
Carvão (linhito)	Ag, Al, Au, Bi, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, W, Zn	As amostras de carvão foram analisadas na forma de pó e na forma de <i>chips</i> .	Microscopia eletrônica; análise de raios-X	74
Carvão	Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru	As amostras foram esmagadas e submetidas a seis etapas de extração. Os metais nobres solúveis em água foram separados pela	ICP-MS	75

⁷³ Paliulionyte, V. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research* 30 (2006) 87-96.

⁷⁴ Rozhdestvina, V. I., Sorokin, A. P., *Russian Journal of Pacific Geology* 4 (2010) 483-494.

⁷⁵ Yang, J., *Fuel* 85 (2006) 1679-1684.

mistura de 4 g de carvão e 60 mL de H₂O destilada, a 25 °C, durante 48 h; os íons permutáveis foram extraídos do resíduo restante através da adição de 60 mL de acetato de amônio. A matriz orgânica e a fração mineral foram removidas com CHCl₃. Essa matriz orgânica e os carbonatos foram dissolvidos com HNO₃ + HClO₄ e HCl, respectivamente. Frações de silicatos e sulfetos foram separadas do resíduo anterior com CHBr₃ e decompostas com HNO₃ + HF e HNO₃, respectivamente.

Com base nas condições resumidas na Tabela 3, percebe-se que a maioria dos métodos de decomposição de carvão e outras amostras geológicas para a determinação de PGEs envolve a fusão com a utilização de fundentes ou a combustão em forno tipo mufla e a posterior dissolução com ácidos minerais concentrados, o que causa interferências em ICP-MS e ICP-OES. Além disso, o Os apresenta certas dificuldades de determinação devido a formação de OsO_4 , sendo recomendado o uso de menores proporções de HNO_3 na mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$.

Diante das limitações de alguns métodos de decomposição mencionados anteriormente, o presente trabalho buscou desenvolver um método simples e eficiente, com menos etapas e com menor consumo de reagentes e tempo. Assim, foi avaliada a decomposição de carvão em sistema HPA, comparando a eficiência de decomposição com a decomposição por MIC e por MAWD, para a determinação dos PGEs por ICP-MS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os equipamentos, reagentes, gases, amostras e materiais utilizados durante a execução do trabalho. Também estão descritos os procedimentos de decomposição de carvão em sistema HPA, por MIC e por MAWD, além de procedimentos de caracterização do teor de cinzas e de elementos traço. Além disso, são descritos os procedimentos de determinação de carbono por ICP-OES e de PGEs e interferentes por ICP-MS.

3.1 EQUIPAMENTOS

A digestão de carvão foi feita em um sistema de decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA[®], Anton Paar, Graz, Áustria, <http://www.anton-paar.com>) equipado com um controlador de temperatura. A potência máxima do sistema, a temperatura e pressão máxima de trabalho são de 1600 W, 320 °C e 130 bar, respectivamente.⁷⁶ O sistema é equipado com um bloco de aquecimento construído em alumínio, no qual são inseridos cinco frascos de quartzo, cada um com capacidade de 90 mL. Os frascos foram fechados com tampas de quartzo, e em seguida, foram fixadas com o auxílio de uma fita de PTFE. O bloco com os frascos foi inserido na câmara de alta pressão do equipamento (autoclave). O sistema é equipado com uma tampa com trava de segurança e válvula de alívio, a qual libera a pressão quando o sistema atinge pressões superiores a 130 bar.⁷⁷ Uma representação do sistema HPA está mostrada na Figura 5.

⁷⁶ Hochdruckverascher HPA, Gerätehandbuch, Technische Universität Graz / Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

⁷⁷ HPA-Sicherheitsverschuß, Betriebsanleitung, 1995, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

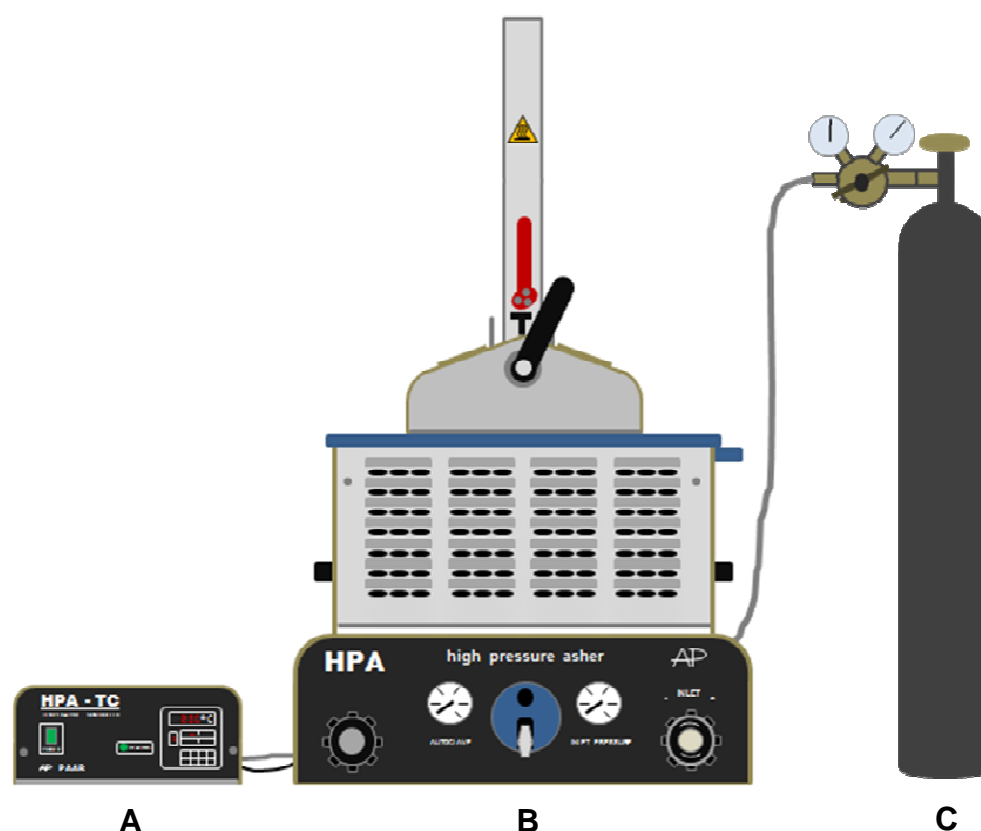


Figura 5. Sistema de decomposição a altas temperaturas e pressões (HPA): A) controlador de temperatura, B) sistema de decomposição (autoclave) e C) nitrogênio ou argônio para a pressurização do sistema.

Para a decomposição das amostras de carvão por MIC, foi utilizado um forno de micro-ondas de cavidade (modelo Synthos 3000[®], *Microwave Reaction System*, Anton Paar) equipado com rotor (modelo XQ80, Anton Paar) com capacidade para oito frascos de quartzo com volume individual de 80 mL cada. Este forno de micro-ondas também foi utilizado para a decomposição das amostras por MAWD. De acordo com o fabricante, as condições operacionais máximas do equipamento são: pressão de 80 bar, temperatura de 280 °C e potência de 1400 W.⁷⁸ Esses parâmetros podem ser monitorados simultaneamente durante o procedimento de decomposição por um *display* instalado no equipamento. Para o procedimento da MIC, os comprimidos da amostra foram alocados em suportes de quartzo desenvolvidos no Laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria.

⁷⁸ Instruction Manual, Synthos 3000, Microwave Synthesis, 2006, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

A decomposição por MAWD foi feita empregando frascos de PTFE com capacidade individual de 100 mL cada, alocados em um rotor (modelo HF100, Anton Paar) com capacidade para 16 frascos. Nessa situação, o fabricante recomenda as seguintes condições operacionais máximas: pressão de 40 bar, temperatura de 240 °C e potência de 1400 W.⁷⁸

A secagem da amostra cominuída foi feita em estufa com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, São Paulo, Brasil, <http://www.ethik.com.br>). Para os procedimentos de pesagem, foi utilizada uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Filipinas, <http://www.shimadzu.com>) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g. Os comprimidos de carvão decompostos por MIC foram preparados com uma prensa hidráulica de aço (*Manual Hydraulic Press 15 Ton*, Specac, Orpington, Inglaterra, <http://www.specac.com>) com punção de 13 mm de diâmetro. O procedimento de enriquecimento de carvão com PGEs foi auxiliado por agitação mecânica (modelo TE-420, Tecnal, Piracicaba, Brasil, <http://www.tecnal.com.br>).

Um forno tipo mufla (modelo 0913, Fornos Jung Ltda., Blumenau, Brasil, <http://www.jung.com.br>) com aquecimento até 1300 °C foi utilizado para os ensaios de determinação do teor de cinzas conforme a norma ASTM D 3174-02 e para a decomposição de carvão conforme a norma ASTM D 6357-00a. Foram utilizados cadinhos de porcelana para os ensaios de determinação do teor de cinzas e cadinhos de platina para a decomposição do carvão e posterior determinação de Cu e Zn. O resíduo da digestão do carvão (cinzas) foram decompostas em frascos de PTFE com auxílio de um bloco digestor (modelo TE 015, Tecnal, Piracicaba, Brasil) equipado com controlador de temperatura (modelo TE 007D, Tecnal, Piracicaba, Brasil).

Para a determinação dos PGEs e de possíveis interferentes (Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn), foi utilizado um espectrômetro de ICP-MS (modelo NexION 300X, PerkinElmer, Shelton, EUA, <http://www.perkinelmer.com>) equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, Golden, EUA, <http://www.meinhard.com>), câmara de nebulização ciclônica (PerkinElmer, Shelton, EUA) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2,0 mm de diâmetro interno.

⁷⁸ Instruction Manual, Synthos 3000, Microwave Synthesis, 2006, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

Para a determinação do teor de carbono dissolvido nos digeridos foi utilizado um espectrômetro de ICP-OES (modelo Optima 4300 DV, PerkinElmer, Shelton, EUA) equipado com nebulizador GemCone[®] e com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Port Melbourne, Austrália, <http://www.geicp.com>). Os brancos, padrões e amostras foram borbulhados com Ar, com uso de um fluxômetro (Key Instruments, Hatfield, EUA, <http://www.brooksinstrument.com/key-instruments>). Esse espectrômetro de ICP-OES também foi utilizado para a determinação de Cu e Zn em carvão de acordo com a norma ASTM D 6357-00a e para a determinação de interferentes para PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD.

A avaliação estatística dos resultados foi feita através da comparação de médias (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) ou pela análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%) utilizando o *software* GraphPad InStat, versão 3.06, 2003 (GraphPad InStat Software, San Diego, EUA, <http://www.graphpad.com>).

3.2 REAGENTES E GASES

A água utilizada para o preparo de soluções e para a limpeza de materiais utilizados durante a execução do trabalho foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica (Permution, modelo DE 1800, Curitiba, Brasil, <http://www.permution.com.br>) e purificada em um sistema Milli-Q[®] (modelo Milli-Q[®], Millipore Corp., Billerica, EUA, <http://www.merckmillipore.com>), apresentando resistividade final de aproximadamente 18,2 M Ω cm.

O ácido nítrico 14,4 mol L⁻¹ (Cód. V000191-1L, 65% P.A., 1,41 kg L⁻¹, Vetec, Duque de Caxias, Brasil, <http://www.sigmaaldrich.com>) e o ácido clorídrico 12,0 mol L⁻¹ (Cód. 1557, 37% P.A., 1,19 kg L⁻¹, Vetec) foram destilados em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo duoPUR Subboiling Distillation System, Milestone, Bergamo, Itália, <http://www.milestonesci.com>). O ácido fluorídrico 23,0 mol L⁻¹ (Cód. 30103-1L, \geq 40% P.A., 1,15 kg L⁻¹, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha, <http://www.sigmaaldrich.com>) não foi previamente purificado.

Como iniciador da combustão na MIC foi utilizada uma solução 6,0 mol L⁻¹ de nitrato de amônio (Cód. 31114-1KG, \geq 98%, Sigma-Aldrich) dissolvido em água. Como auxiliar na combustão, foram utilizados discos de papel filtro com baixo teor

de cinzas de aproximadamente 15 mm de diâmetro (589/1 Schwarzband, cinzas \leq 0,000035 g, Whatman/F. Maia, Belo Horizonte, Brasil, <http://www.fmaia.ind.br>). Foram feitos ensaios utilizando cloreto de amônio (Art. 21503, NH_4Cl , min. 99,5%, Merck S. A., Rio de Janeiro, Brasil, <http://www.merckmillipore.com>) adicionado aos comprimidos de carvão para decomposição por MIC.

Soluções de padrões monoelementares de PGEs foram utilizadas para o preparo da curva de calibração utilizada pelo espectrômetro de ICP-MS. Essas mesmas soluções foram empregadas para enriquecer a amostra de carvão, com a finalidade de verificar a recuperação desses analitos após os procedimentos de decomposição avaliados. As seguintes soluções foram utilizadas: irídio (Cód. AA197, IrCl_3 , 998,1 mg L^{-1} em HCl 20%, Spectrum Chemical Mfg. Corp., New Brunswick, EUA, <http://www.spectrumchemical.com>), ósmio (Cód. CGOS1, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$, 1000 \pm 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em HCl 15%, Inorganic Ventures, Christiansburg, EUA, <https://www.inorganicventures.com>), paládio (Cód. 42891-4, Pd, 2% em HNO_3 3%, Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), platina (Pt, 1000 mg L^{-1} em HCl 10%, Spex Certiprep, Metuchen, EUA, <http://www.spexcertiprep.com>), ródio (Cód. 11561, RhCl_3 , 999 \pm 5 mg L^{-1} em HCl 5%, Fluka, Buchs, Suíça, <http://www.sigmaaldrich.com>) e rutênio (Cód. 84033-100ML, RuCl_3 , 1000 mg L^{-1} em HCl 1 mol L^{-1} , Fluka, Buchs, Suíça).

A curva de calibração de Cu, Sr e Zn foi preparada a partir de uma solução de referência multielementar (SCP33MS, SCP Science, Quebec, Canadá, <http://www.scpscience.com>) com concentração de 10 mg L^{-1} em HNO_3 5%. As soluções de referência para o estudo de interferentes para PGEs foram preparadas em HCl 5% nas concentrações de 3 a 12000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos seguintes elementos: cobre (CuCl_2 , 1000 mg L^{-1} em HNO_3 2%, Titrisol[®], Merck, Darmstadt, Alemanha), háfnio (1000 mg L^{-1} em HCl 2%, Spex Certiprep, Metuchen, EUA), rubídio (1000 mg L^{-1} em HNO_3 2%, Spex Certiprep, Metuchen, EUA), estrôncio (1000 mg L^{-1} em HNO_3 5%, Merck, Darmstadt, Alemanha), ítrio (Y_2O_3 , 1002 \pm 5 mg L^{-1} , Fluka, Suíça) e zinco (1000 mg L^{-1} em HNO_3 2%, Titrisol[®], Merck, Darmstadt, Alemanha).

Para o preparo dos padrões de carbono foi utilizado ácido cítrico monohidratado (Cód. 1.00244.1000, Merck, Darmstadt, Alemanha, <http://www.merckmillipore.com>). Solução de ítrio (Y_2O_3 , 1002 \pm 5 mg L^{-1} , Fluka,

Suíça) foi utilizada como padrão interno nos brancos, padrões e amostras para as determinações de carbono.

Para a pressurização da câmara de alta pressão do sistema HPA foi utilizado nitrogênio (White Martins, São Paulo, Brasil, <http://www.praxair.com.br>) com pureza superior a 99,5% ou com argônio comprimido (White Martins). Para a combustão de carvão por MIC, foi utilizado oxigênio comprimido (White Martins) com pureza superior a 99,5%. Para a geração do plasma nos equipamentos de ICP-MS e ICP-OES foi utilizado argônio líquido (White Martins) com 99,998% de pureza mínima. Além desses gases, ar comprimido foi empregado como *shear gas* no equipamento de ICP-OES modelo Optima 4300 DV e também para a secagem de materiais.

3.3 AMOSTRAS

A amostra de carvão mineral utilizada para o desenvolvimento dos métodos de decomposição foi proveniente de Criciúma, SC, Brasil. Essa amostra foi cominuída com gral e pistilo de porcelana, separada em duas porções, sendo uma delas mantida na forma original e a outra enriquecida com os PGEs. A amostra cominuída foi seca em estufa com circulação de ar à temperatura de 105 °C por um período de 2 horas e, posteriormente, armazenada em frascos de polipropileno (Screw Cap Tube Conical/Skirt, 50 mL PP GWB, Sarstedt, Inc., Newton, EUA, <http://www.sarstedt.com>).

Para a adição de PGEs na amostra moída, foram utilizados padrões monoelementares de Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru, já descritos anteriormente. Esses padrões foram adicionados a uma solução aquosa (20 mL) contendo 40 g de carvão moído e homogeneizados através de agitação mecânica (200 rpm durante 5 horas). Após, a solução foi lentamente evaporada e o carvão enriquecido foi seco à temperatura ambiente com o auxílio de um fluxo de ar comprimido e, em seguida, seco em estufa com circulação de ar à temperatura de 30°C por 5 h. A concentração adicionada de cada um desses elementos no carvão foi de 250 ng g⁻¹.

Para a confecção dos comprimidos de carvão visando sua decomposição por MIC, foi utilizada a massa de 500 mg e a pressão aplicada na prensa foi de 2 ton durante 60 s, conforme o trabalho proposto por Corazza.¹² Também foram

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

confeccionados comprimidos formados por mistura de carvão com NH_4Cl sólido. Nesse caso, foram mantidas as condições de massa de carvão e pressão aplicada mencionadas anteriormente, sendo utilizados 300 mg de NH_4Cl sólido. Comprimidos com carvão enriquecido com PGEs também foram confeccionados, com e sem adição de NH_4Cl sólido, conforme o procedimento utilizado para a amostra de carvão original.

3.4 PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Os frascos de quartzo do sistema HPA foram descontaminados entre os ciclos de decomposição de carvão com 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , sendo aplicado um programa de aquecimento durante 15 min até o sistema alcançar 250 °C, mantendo-se essa temperatura por 10 min. Após, o aquecimento foi interrompido e o sistema resfriado com o auxílio de circuladores de ar disponíveis no equipamento. Em seguida, os frascos e as tampas de quartzo foram enxaguados com água.

Os frascos e suportes de quartzo, juntamente com as tampas de PTFE do sistema da MIC também foram descontaminados entre os ciclos de decomposição de carvão, sendo utilizados 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} em cada frasco e um programa de irradiação de micro-ondas por 10 min na potência de 1000 W. Após, o sistema foi resfriado através da circulação de ar (125 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) e o material descontaminado foi enxaguado com água e seco com ar comprimido. O mesmo procedimento de descontaminação foi aplicado após a decomposição de carvão por MAWD empregando frascos de PTFE.

Materiais utilizados durante a execução do presente trabalho, tais como, gral e pistilo de porcelana, cadinhos, béqueres, frascos de polipropileno, placas de *Petri* foram descontaminados por imersão em HNO_3 5% por, pelo menos, 24 h e enxaguados com água. Os discos de papel filtro utilizados na MIC foram descontaminados com HNO_3 20% em banho de ultrassom (modelo Elmasonic X-tra 50 H, Elma, Singen, Alemanha, <http://www.elma-ultrasonic.com>) durante 20 min (procedimento repetido por duas vezes com água), enxaguados com água e secos em capela de fluxo laminar classe 100 (modelo CFLH-12, Veco, Campinas, Brasil, <http://www.vecoc.com.br>).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

A amostra de carvão utilizada para o presente trabalho foi caracterizada segundo normas da ASTM. O teor de cinzas foi determinado segundo a norma ASTM D 3174-02¹¹, enquanto que elementos traço (Cu e Zn) foram determinados segundo a norma ASTM D 6357-00a.²⁵ O teor de carbono foi determinado através de um analisador elementar (modelo Flash EA 1112, Thermo Electron Corporation, Alemanha) no Laboratório de Pesquisa em Biotransformações de Carbono e Nitrogênio (LABCEN) do Centro de Ciências Rurais da UFSM.¹²

3.5.1 Determinação do teor de cinzas segundo a norma ASTM D 3174-02

O teor de cinzas na amostra foi determinado por gravimetria, conforme a norma ASTM D 3174-02¹¹, porém sem a utilização de circulação de ar no interior do forno tipo mufla e sem o uso de tampas para cobrir os cadinhos contendo carvão antes do aquecimento. Foi pesado aproximadamente 1 g de carvão em cadinhos de porcelana, os quais foram inseridos no forno tipo mufla e aquecidos gradativamente até atingir 475 ± 25 °C em 1 hora. Em seguida, os cadinhos foram aquecidos por 1 hora até atingir 725 ± 25 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 2 horas.

Após o aquecimento, os cadinhos foram retirados do forno e armazenados em dessecador com sílica para atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, os cadinhos foram pesados e a massa de cinza resultante determinada.

3.5.2 Determinação de Cu e Zn em carvão segundo a norma ASTM D 6357-00a

Carvão foi decomposto para a determinação de Cu e Zn por ICP-OES (possíveis interferentes durante a etapa de determinação de PGEs por ICP-MS)⁶⁵, segundo a norma ASTM D 6357-00a²⁵, porém, com algumas modificações (utilização de cadinhos de platina em substituição a cadinhos de quartzo e não foi utilizada circulação de ar no interior do forno tipo mufla). Foi pesado

¹¹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3174-02, ASTM International, West Conshohocken, 2002.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

²⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6357-00a, ASTM International, West Conshohocken, 2000.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

aproximadamente 0,8 g de carvão em cadinhos de platina e, estes aquecidos durante 1 hora até atingir 300 °C. Em seguida, os cadinhos foram aquecidos por 1 hora até atingir 500 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 2 horas, de modo a resultar em cerca de 0,2 a 0,5 g de cinzas após a decomposição em forno tipo mufla.

Após a decomposição de carvão, os cadinhos com as cinzas resultantes foram armazenados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Aproximadamente 0,3 a 0,4 g de cinzas foram transferidos para frascos de PTFE, nos quais foram adicionados 20 mL de água régia e 20 mL de HF 23 mol L⁻¹. Os frascos abertos foram aquecidos em bloco digestor entre 130 e 150 °C até a total evaporação da mistura ácida. As paredes dos frascos foram enxaguadas com água e novamente aquecidos até a secura. Após resfriarem a temperatura ambiente, foram adicionados 1 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e 20 mL de água aos frascos, os quais foram aquecidos entre 90 e 100 °C por 1 h. Após o resfriamento, a solução foi recolhida, avolumada a 25 mL com água e os analitos determinados por ICP-OES. As condições operacionais utilizadas para a determinação de Cu e Zn estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas para a determinação de Cu e Zn por ICP-OES.

Parâmetro	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência	1400 W
Vazão de argônio principal	15,0 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	0,7 L min ⁻¹
Vazão da bomba peristáltica	2,1 mL min ⁻¹
Vista	Axial
Analitos	Linha de emissão (nm)
Cu	324,752
Zn	213,857

3.5.3 Determinação de possíveis interferentes para PGEs por ICP-OES e ICP-MS

Possíveis interferentes para PGEs durante a etapa de determinação por ICP-MS foram determinados por ICP-OES em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC. Foram monitorados os seguintes possíveis interferentes: Cu, Sr e Zn, os quais foram comparados com os resultados obtidos segundo a norma ASTM D 6357-00a, com exceção do Sr, que não está incluso nessa norma. As condições operacionais do equipamento de ICP-OES são aquelas apresentadas anteriormente na Tabela 4, sendo que a linha de emissão avaliada para Sr foi 407,771 nm. Além dos possíveis interferentes já mencionados, foram determinados por ICP-MS os seguintes isótopos em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC: ^{177}Hf , ^{179}Hf , ^{85}Rb , ^{87}Rb e ^{89}Y .

Foram adicionados volumes crescentes de cada um dos possíveis interferentes (Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn) a um padrão de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de PGEs em HCl 5%, de modo que a concentração final dos interferentes foi de 3 a $12000 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, as intensidades das contagens para os isótopos de PGEs foram determinadas por ICP-MS.

3.6 DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO EM SISTEMA A ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES

Carvão foi decomposto em sistema HPA, sendo avaliados os seguintes parâmetros: massa de amostra, pressão inicial da câmara de alta pressão e mistura ácida empregada na digestão. Foram avaliadas massas de 300, 400, 500, 600 e 700 mg de amostra. Como solução de digestão, foram utilizadas misturas ácidas de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl 12 mol L^{-1} , nas proporções de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v) e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), totalizando 6 mL adicionados em cada frasco de decomposição. Ao final da digestão, os digeridos foram recolhidos, avolumados a 25 mL com água e armazenados em frascos de polipropileno. A pressão inicial de N_2 ou de Ar introduzida no sistema também foi avaliada. Foram feitos ensaios com 50 e 70 bar de pressão inicial. As condições operacionais empregadas no sistema HPA estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições operacionais utilizadas para a decomposição de carvão em sistema HPA.

Parâmetro	HPA
Temperatura	320 °C
Potência	1600 W
Rampa de aquecimento	35 min
Aquecimento a 320 °C	20 min
Resfriamento	60 min

Amostra de carvão enriquecida com PGEs foi decomposta em sistema HPA com uso de 6 mL de água régia invertida e 70 bar de pressão inicial, sendo avaliada a etapa de aquecimento a 320 °C durante 20, 40 e 60 min.

3.6.1 Avaliação do resíduo remanescente após a decomposição de carvão em sistema HPA

Os resíduos remanescentes após a decomposição em sistema HPA utilizando 6 mL de HNO₃ + HCl (1+1, v/v), 50 e 70 bar de pressão inicial, 300, 400 e 500 mg de massa inicial de carvão foram removidos após centrifugação a 3000 rpm por 5 min. O resíduo foi seco em estufa a 80 °C com circulação de ar durante 3 h e determinado por gravimetria. O teor de possível resíduo orgânico remanescente não decomposto foi calculado com base no teor de cinzas presente no carvão.

3.7 DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM USO DE RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A MIC foi empregada como método comparativo à decomposição em sistema HPA. Além disso, carvão também foi decomposto com 6 mL de uma mistura de HNO₃, HCl e HF por MAWD, neste caso, utilizando-se frascos de PTFE.

3.7.1 Decomposição de carvão por combustão iniciada por micro-ondas

Carvão foi decomposto por MIC, sendo avaliada a solução absorvedora utilizada: água régia, HNO₃ + HCl (1+1, v/v) e água régia invertida, totalizando 6 mL

de solução absorvedora. Foram utilizados comprimidos de 500 mg de carvão e de 800 mg (500 mg de carvão e 300 mg de NH_4Cl sólido) segundo trabalho proposto por Corazza.¹² Para a combustão, foi utilizado um disco de papel filtro de aproximadamente 20 mm de diâmetro umedecido com 50 μL de uma solução de NH_4NO_3 6,0 mol L^{-1} (iniciador de combustão). Os frascos de quartzo contendo a solução absorvedora e os suportes com as amostras foram fixados no rotor e pressurizados com 20 bar de O_2 durante 40 s. A decomposição por MIC foi realizada segundo as etapas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Programa de irradiação com micro-ondas para a decomposição de carvão por MIC.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Circulação de ar ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)
1	1400	0	5	60
2	0	0	20	125

Taxa máxima de aumento de pressão: 3,0 bar s^{-1} .

Ao término da etapa de resfriamento do sistema, as amostras decompostas foram recolhidas, avolumadas a 25 mL com água e armazenadas em frascos de polipropileno.

Os mesmos procedimentos foram adotados para carvão enriquecido com PGEs. Neste caso, a fração inorgânica remanescente sobre o suporte de quartzo foi recolhida para posterior decomposição e análise.

3.7.2 Decomposição por MAWD da fração inorgânica remanescente após a decomposição de carvão enriquecido com PGEs por MIC

O resíduo inorgânico remanescente após a decomposição por MIC foi retirado do suporte de quartzo e seco a 40 °C em estufa com circulação de ar por um período de 5 horas. Em seguida, o resíduo foi pesado e transferido para frascos de PTFE, nos quais foram adicionados 4,5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , 1,0 mL de HCl 12 mol L^{-1} e 1,5 mL de HF 23 mol L^{-1} . A decomposição por MAWD se procedeu conforme as etapas apresentadas na Tabela 7.

¹²Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

Tabela 7. Etapas da decomposição por MAWD da fração inorgânica de carvão remanescente após a decomposição por MIC.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Circulação de ar (m³ h⁻¹)
1	800	10	0	60
2	800	0	40	125
3	0	0	20	125

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

Após a decomposição e o resfriamento do sistema, as amostras foram recolhidas, avolumadas a 25 mL com água e armazenadas em frascos de polipropileno.

3.7.3 Decomposição de carvão por MAWD

A amostra com e sem enriquecimento foi decomposta por MAWD com emprego de frascos de PTFE, nos quais foram adicionados 4,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 1,0 mL de HCl 12 mol L⁻¹ e 1,5 mL de HF 23 mol L⁻¹. A decomposição por MAWD se procedeu conforme as etapas apresentadas anteriormente na Tabela 7. Após a etapa de resfriamento do sistema, os digeridos foram recolhidos, avolumados a 25 mL com água e armazenados em frascos de polipropileno.

3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL NAS AMOSTRAS DECOMPOSTAS EM SISTEMA HPA E POR MIC

O teor de carbono presente nos digeridos após a decomposição de carvão em sistema HPA e por MIC foi determinado por ICP-OES. A curva de calibração foi preparada no dia da determinação, sendo utilizada uma solução de ácido cítrico, com concentrações variando entre 10 e 500 mg L⁻¹ de C em HNO₃ 5%. Como padrão interno, foi utilizado ítrio nos brancos, soluções de referência e amostras, resultando em uma concentração final de 1 mg L⁻¹. Antes da determinação, as soluções foram purgadas com Ar numa vazão de 0,4 L min⁻¹ durante 2 min com a finalidade de minimizar a presença de CO₂ dissolvido. As condições operacionais do

espectrômetro de ICP-OES para a determinação de C estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições operacionais utilizadas para a determinação de C dissolvido nos digeridos por ICP-OES.

Parâmetro	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência	1400 W
Vazão de argônio principal	15,0 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	0,7 L min ⁻¹
Vazão da bomba peristáltica	2,1 mL min ⁻¹
Vista	Axial
Analitos	Linha de emissão (nm)
C	193,031
Y*	371,057

* Padrão interno

3.9 DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO DECOMPOSTO EM SISTEMA HPA, POR MIC E POR MAWD

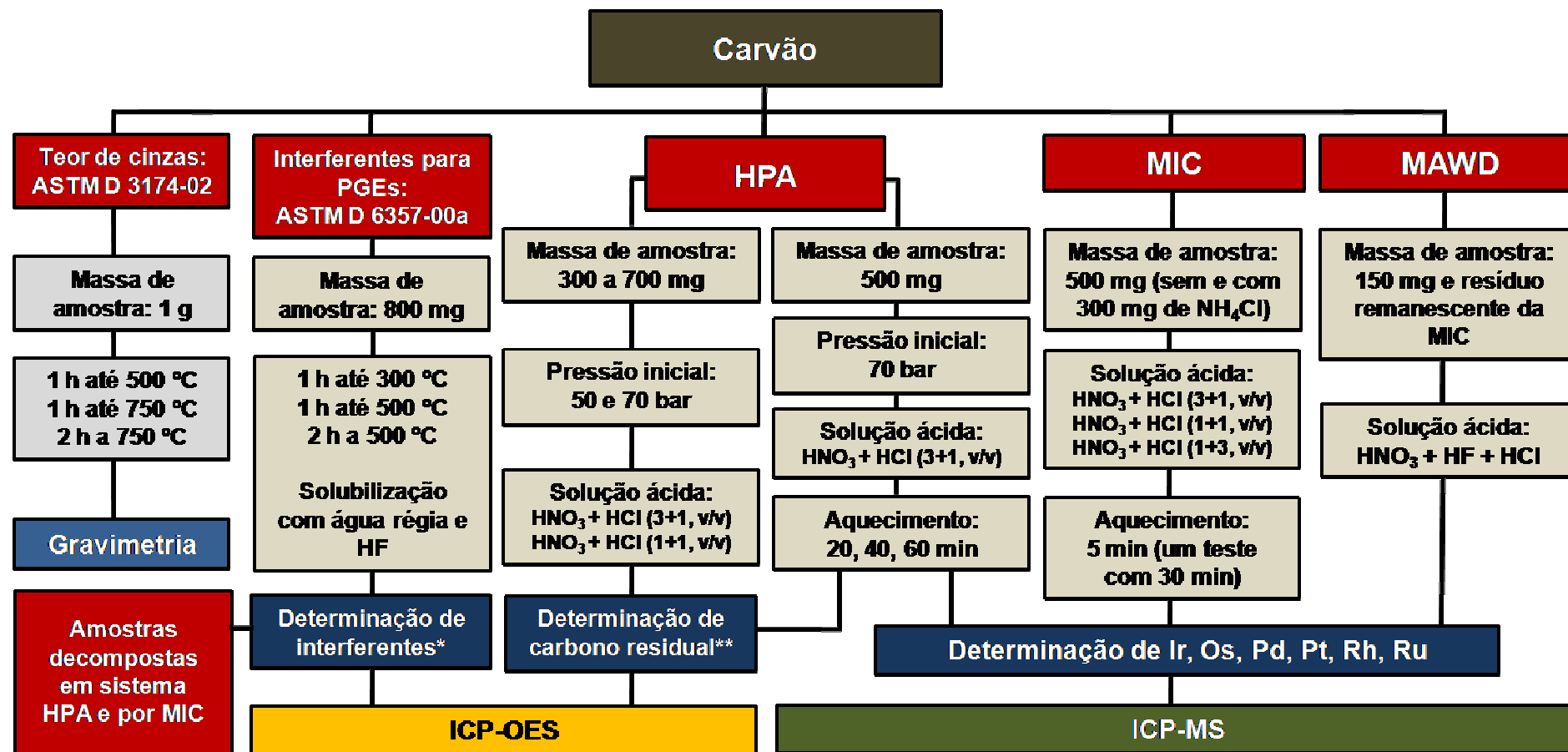
A determinação de PGEs em carvão e carvão enriquecido com os analitos foi feita por ICP-MS. Foi preparada uma curva de calibração com concentrações entre 0,010 e 10,0 µg L⁻¹ de Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru em HCl 5%. Os seguintes isótopos foram monitorados: ¹⁹¹Ir, ¹⁹³Ir, ¹⁸⁸Os, ¹⁸⁹Os, ¹⁹⁰Os, ¹⁹²Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁶Pd, ¹⁰⁸Pd, ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁶Pt, ¹⁰³Rh, ⁹⁹Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰²Ru e ¹⁰⁴Ru. As condições operacionais do equipamento de ICP-MS estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições operacionais utilizadas para a determinação de PGEs por ICP-MS.

Parâmetro	ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência	1300 W
Vazão de argônio principal	18,0 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	0,95 L min ⁻¹
Vazão da bomba peristáltica	200 µL min ⁻¹

3.10 FLUXOGRAMA COM RESUMO DOS MÉTODOS E CONDIÇÕES AVALIADAS DURANTE O TRABALHO

Na Figura 6 está representado um fluxograma com resumo dos métodos e condições utilizados durante a execução do presente trabalho.



* Determinação de Cu, Sr e Zn por ICP-OES e Hf, Rb e Y por ICP-MS em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC

** Carbono residual também foi determinado em carvão decomposto por MIC e por MAWD

Figura 6. Fluxograma com resumo dos métodos e condições avaliadas durante o trabalho.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados do presente trabalho, tais como, a determinação de PGEs em carvão e a avaliação da recuperação desses elementos empregando diferentes métodos de decomposição. Além disso, também estão apresentados e discutidos outros resultados, como o teor de cinzas presente no carvão estudado, a eficiência de decomposição dos métodos e condições avaliadas com base no teor de carbono residual e a presença de certos elementos na amostra que possam causar interferências na determinação de PGEs por ICP-MS.

4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS EM CARVÃO

O teor de cinzas presente no carvão pode influenciar na decomposição e liberação de analitos, sendo assim, necessária a sua determinação previamente à análise.¹² O teor de cinzas em carvão foi determinado segundo a norma ASTM D 3174-02, conforme descrito no item 3.5.1 (*Materiais e Métodos*). O valor do teor de cinzas determinado está apresentado na Tabela 10, sendo comparado com o valor determinado por Corazza na mesma amostra.¹²

Tabela 10. Teor de cinzas determinado no carvão segundo a norma ASTM D 3174-02 (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 2).

Carvão	Teor de cinzas (%)
Amostra utilizada neste trabalho	31,3 \pm 1,3
Valor de referência *	32,0 \pm 1,0

* Valor de referência (determinado por Corazza na mesma amostra de carvão).¹²

O teor de cinzas determinado no presente trabalho e o valor de referência não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Esse elevado teor de cinzas pode influenciar as etapas de decomposição de carvão, principalmente devido ao alto teor de carbonatos, sulfetos, sulfatos, silicatos e aluminossilicatos e, conseqüentemente, dificultar a liberação de analitos, sendo necessária a avaliação de métodos de preparo de amostra adequados.¹²

4.2 ESTUDO DE INTERFERENTES PARA PGEs PRESENTES EM CARVÃO

Há relatos na literatura sobre a presença de várias interferências possíveis para PGEs durante a sua determinação por ICP-MS, principalmente interferências poliatômicas. Segundo Djingova *et al.*⁶⁵, elementos traço, tais como Cu e Zn podem ser interferentes para certos isótopos de Pd, Rh e Ru. Elementos como Hf, Sr e Y também podem causar interferências em isótopos de Ir, Pd, Pt, Rh e Ru.⁶⁵ Na

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

Tabela 11 estão listados alguns elementos avaliados com potencial para causar interferências durante a determinação de isótopos de PGEs por ICP-MS.

Tabela 11. Elementos e os possíveis isótopos de PGEs afetados por interferentes durante a determinação por ICP-MS.

Elemento	Possíveis isótopos de PGEs afetados*	Possíveis interferentes*
Cu	^{103}Rh , ^{105}Pd	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$, $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$
Hf	^{193}Ir , ^{195}Pt	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
Rb	^{101}Ru , ^{103}Rh	$^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$
Sr	^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd	$^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$
Y	^{105}Pd	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$
Zn	^{103}Rh , ^{105}Pd	$^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$

* Segundo Djingova *et al.*⁶⁵ e Petrucci *et al.*⁷⁹

Foram determinadas as concentrações de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn no carvão utilizado para o presente trabalho com a finalidade de avaliar a possível interferência nos seguintes isótopos de PGEs durante a determinação por ICP-MS: ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru .

4.2.1 Determinação de Cu e Zn segundo a norma ASTM D 6357-00a

Uma amostra de carvão foi decomposta e Cu e Zn foram determinados por ICP-OES segundo a norma ASTM D 6357-00a. Os resultados para esses elementos estão apresentados na Tabela 12.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁷⁹ Petrucci, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

Tabela 12. Resultados de Cu e Zn determinados por ICP-OES em carvão segundo a norma ASTM D 6357-00a (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).

Elemento	Concentração em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Possíveis isótopos de PGEs afetados*
Cu	640 \pm 52	19,9 \pm 1,4	^{103}Rh , ^{105}Pd
Zn	1763 \pm 99	55,0 \pm 2,2	^{103}Rh , ^{105}Pd

Massa de carvão decomposta: 800 mg; diluição: 25 mL.

* Segundo Djingova *et al.*⁶⁵ e Petrucci *et al.*⁷⁹

A influência de Cu e Zn na determinação de PGEs foi avaliada, sendo que os resultados estão apresentados e discutidos no item 4.2.3.

4.2.2 Determinação de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC

Os itens 4.2.2 e 4.2.3 estão apresentados nesta sequência, com a finalidade de facilitar a apresentação e discussão dos resultados de PGEs em carvão, embora a determinação de interferentes tenha sido realizada durante a etapa final do presente trabalho.

A concentração de Cu, Sr e Zn foi determinada por ICP-OES em carvão (previamente enriquecido com PGEs) decomposto em sistema HPA e por MIC a fim de verificar a influência desses elementos na determinação de PGEs por ICP-MS. Foram decompostos 500 mg de carvão em sistema HPA, previamente pressurizado com 70 bar e utilizados 6 mL de água régia invertida como solução de digestão. Na decomposição por MIC foram utilizados comprimidos de 500 mg de carvão com 300 mg de NH_4Cl sólido. Como solução absorvedora para a MIC, foram utilizados 6 mL de água régia invertida. A determinação de Hf, Rb e Y foi feita por ICP-MS em carvão decomposto por MIC e em sistema HPA, ambos utilizando água régia invertida. As concentrações de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn em carvão estão apresentadas na Tabela 13.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁷⁹ Petrucci, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

Tabela 13. Resultados de Cu, Sr e Zn determinados por ICP-OES e Hf, Rb e Y determinados por ICP-MS em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).

Elemento	Método				Possíveis isótopos de PGEs afetados*
	HPA		MIC		
	Concentração em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Cu	359 \pm 26	17,7 \pm 1,2	263 \pm 30	13,9 \pm 0,7	^{103}Rh , ^{105}Pd
Hf	32,5 \pm 1,43	1,61 \pm 0,04	< 4,2**	< 0,21**	^{193}Ir , ^{195}Pt
Rb	917 \pm 25	45,4 \pm 0,6	53,7 \pm 7,5	2,67 \pm 0,32	^{101}Ru , ^{103}Rh
Sr	621 \pm 50	30,6 \pm 1,6	23,9 \pm 3,9	1,27 \pm 0,13	^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd
Y	208 \pm 5	10,3 \pm 0,1	11,6 \pm 1,87	0,58 \pm 0,08	^{105}Pd
Zn	674 \pm 58	33,2 \pm 2,9	589 \pm 146	30,8 \pm 4,1	^{103}Rh , ^{105}Pd

Massa de carvão decomposta: 500 mg; diluição: 25 mL.

* Segundo Djingova *et al.*⁶⁵ e Petrucci *et al.*⁷⁹

** Limite de quantificação

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁷⁹ Petrucci, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

Segundo os resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13, as concentrações de Cu diferem significativamente entre si quando comparados os métodos de decomposição da norma ASTM D 6357-00a, do sistema HPA e da MIC (ANOVA, nível de confiança de 95%). O mesmo efeito foi verificado para Zn, porém, nesse caso não houve diferença significativa na comparação dos resultados obtidos após a decomposição em sistema HPA e por MIC. As concentrações de Rb, Sr e Y apresentaram diferença significativa quando comparados os resultados das decomposições em sistema HPA e por MIC.

A influência de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn na determinação de PGEs foi avaliada, sendo que os resultados estão apresentados e discutidos no item 4.2.3.

4.2.3 Interferências provocadas por Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn em PGEs

A influência de Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn foi avaliada, monitorando os isótopos ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru . Cada elemento interferente foi adicionado em concentrações crescentes, de 3 a 12000 $\mu\text{g L}^{-1}$ a um padrão de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de PGEs, em HCl 5% (v/v). A determinação da intensidade de contagens foi monitorada nos PGEs para cada concentração do interferente adicionado. A influência dos interferentes está apresentada nas Figuras 7 a 12.

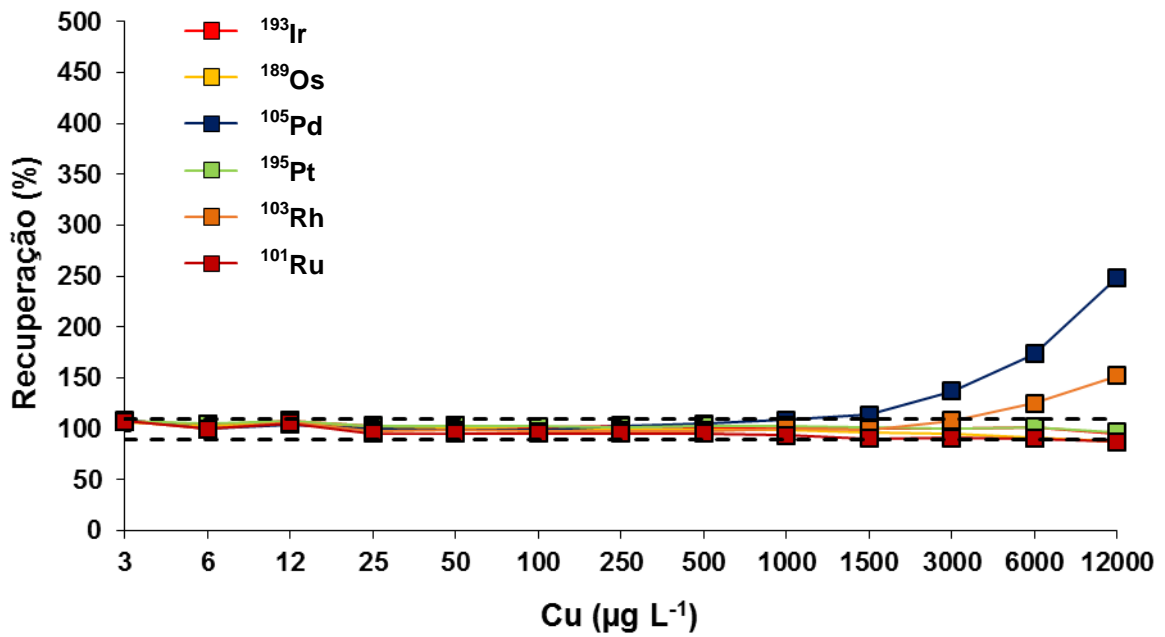


Figura 7. Efeito da concentração de Cu na determinação de ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).

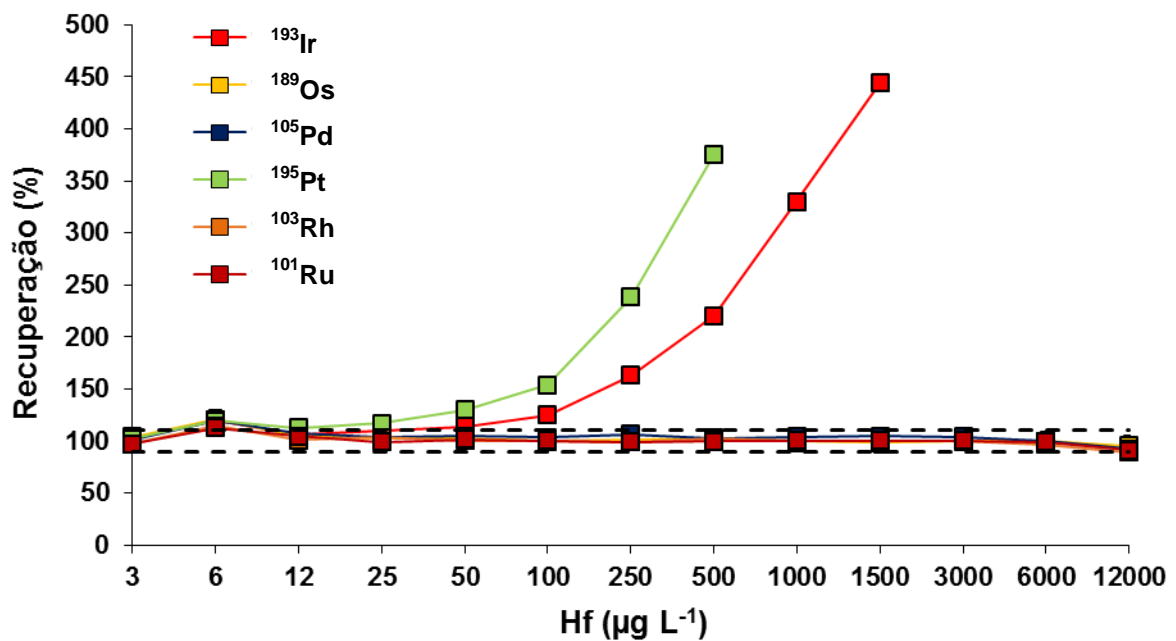


Figura 8. Efeito da concentração de Hf na determinação de ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).

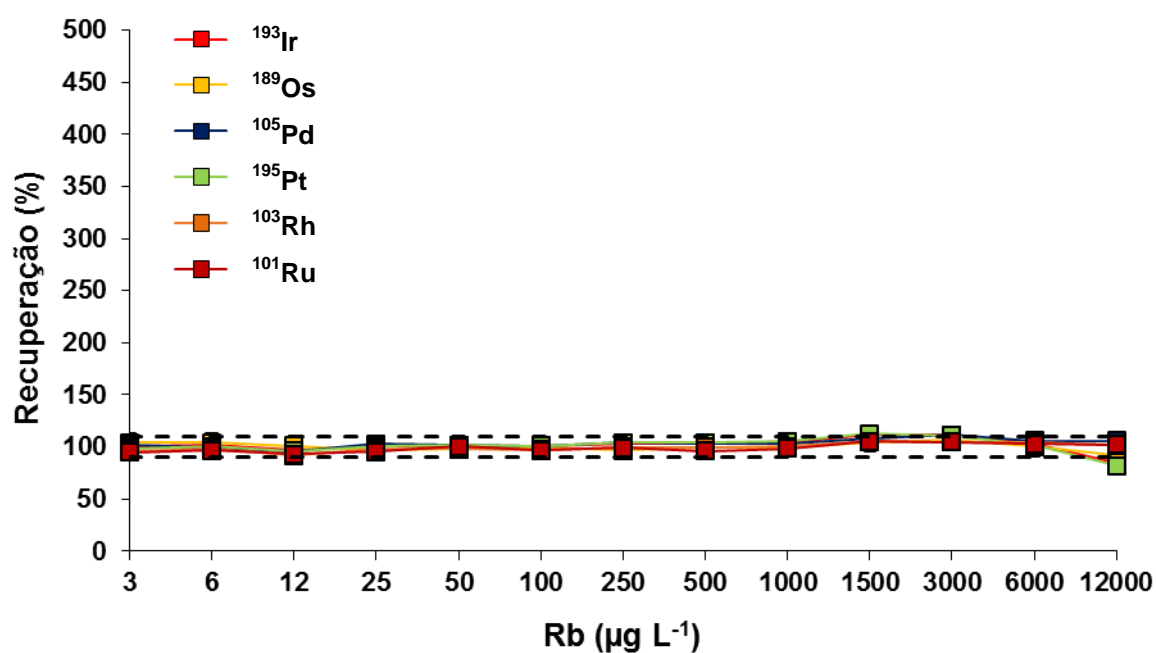


Figura 9. Efeito da concentração de Rb na determinação de ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).

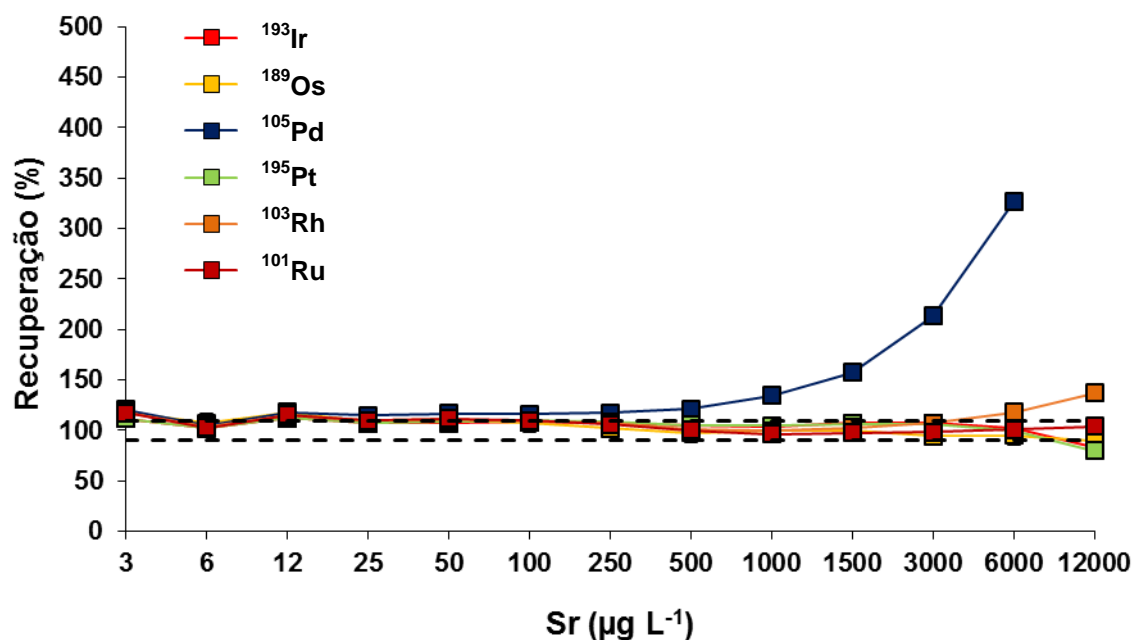


Figura 10. Efeito da concentração de Sr na determinação de ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a $\pm 10\%$).

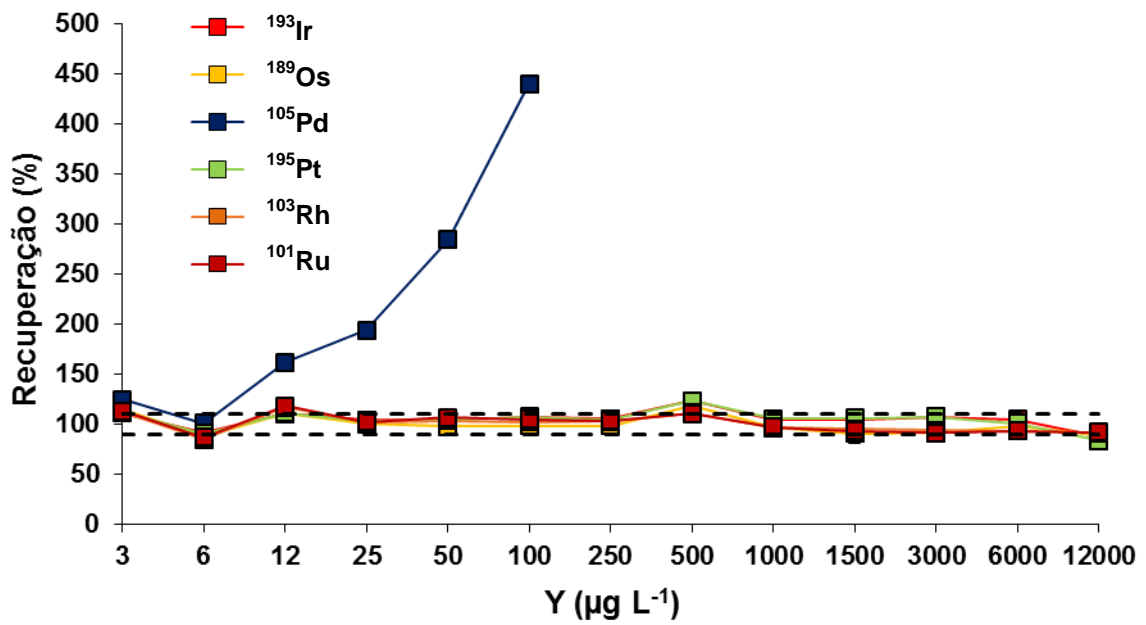


Figura 11. Efeito da concentração de Y na determinação de ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a ± 10%).

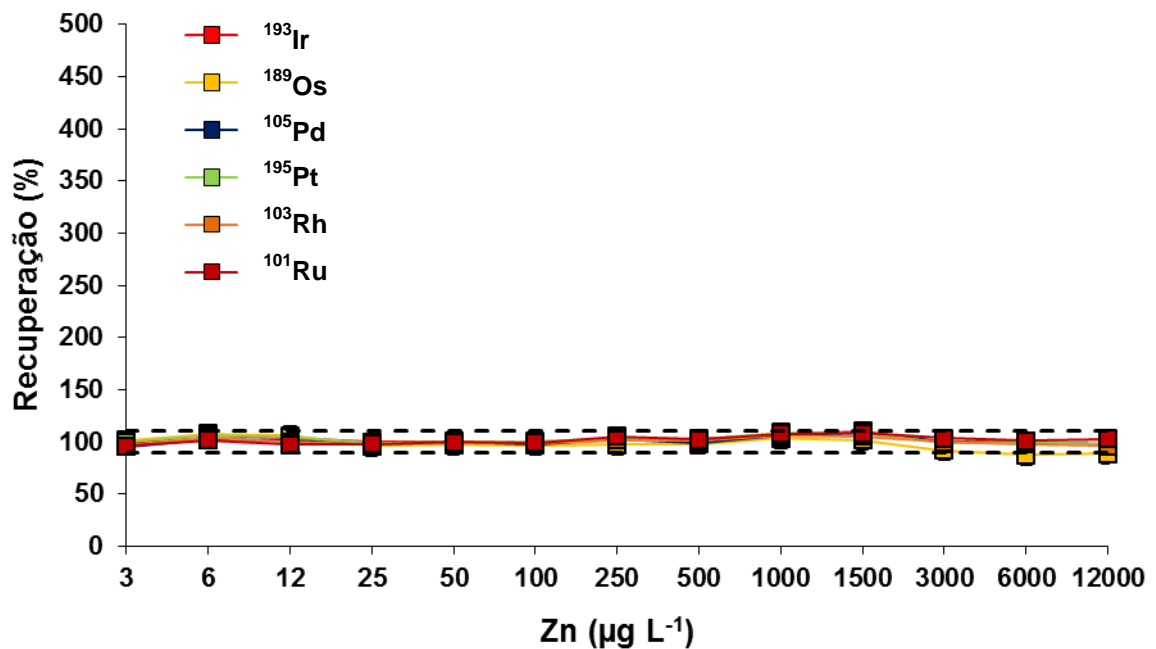


Figura 12. Efeito da concentração de Zn na determinação de ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru por ICP-MS (as linhas tracejadas representam a variação equivalente a ± 10%).

Conforme pode ser observado na Figura 7, concentrações de Cu a partir de $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ começam a influenciar a recuperação de ^{105}Pd , causando um aumento da intensidade do sinal analítico, possivelmente pela interferência da espécie poliatômica $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$. A concentração de Cu determinada nas amostras de carvão decompostas foi de até $640 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, normalmente os digeridos foram diluídos 5 e 10 vezes para a determinação de PGEs por ICP-MS. Sendo assim, provavelmente a concentração de Cu no carvão em estudo não causa interferências para os isótopos de PGEs avaliados.

Conforme os resultados apresentados na Figura 8, concentrações a partir de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hf causam um aumento da intensidade do sinal analítico para ^{195}Pt e ^{193}Ir , respectivamente. A concentração de Hf de $32,5 \mu\text{g L}^{-1}$, determinada em carvão decomposto em sistema HPA, poderia causar um pequeno aumento do sinal para ^{195}Pt , mas como os digeridos foram diluídos 5 e 10 vezes, o teor de Hf possivelmente não causa interferência na determinação de Pt.

Nos casos de Rb e Zn (Figuras 9 e 12, respectivamente) não houve aumento das intensidades dos sinais de PGEs para concentrações de até $12000 \mu\text{g L}^{-1}$. Como as concentrações de Rb e Zn na amostra avaliada estão em torno de 900 e $1800 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, provavelmente eles não causam nenhuma interferência durante a determinação de PGEs por ICP-MS. Concentrações de Sr a partir de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 10) causam um aumento da intensidade do sinal analítico de ^{105}Pd . Porém a concentração de aproximadamente $620 \mu\text{g L}^{-1}$ determinada em carvão decomposto em sistema HPA possivelmente não provoca interferência, uma vez que os digeridos foram diluídos 5 e 10 vezes para a determinação de PGEs.

De acordo com a Figura 11, concentrações de Y abaixo de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ já provocam aumento da intensidade do sinal de ^{105}Pd . A concentração de cerca de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Y determinada em carvão decomposto em sistema HPA, mesmo quando os digeridos foram diluídos 5 e 10 vezes, provavelmente causa interferência significativa na recuperação de Pd. Segundo Gomez *et al.*⁶⁶, YO tem uma contribuição muito significativa sobre a concentração real de ^{105}Pd , principalmente quando Pd estiver em baixa concentração, como no caso de amostras de partículas do ar analisadas pelos autores. Mesmo se a concentração de Y não for alta, em torno de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, a interferência da espécie YO sobre ^{105}Pd é alta, justificada pela

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

relativa forte ligação química nesse óxido e pela abundância isotópica dessa molécula no plasma.⁶⁶

4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO

A eficiência de decomposição de carvão em sistema HPA e por MIC foi avaliada a partir da determinação de carbono dissolvido nos digeridos determinado por ICP-OES e do cálculo do conteúdo de carbono residual (RCC, do inglês *residual carbon content*). Com base no valor de RCC foi definida a melhor condição de decomposição de carvão por cada um dos métodos estudados.

4.3.1 Avaliação da eficiência de decomposição de carvão em sistema HPA

A decomposição de carvão em sistema HPA foi feita com a avaliação de diferentes proporções na mistura de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e HCl 12 mol L⁻¹. Além disso, também foi avaliada a pressão inicial de N₂ para a pressurização da câmara de alta pressão. Os parâmetros avaliados na decomposição estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros avaliados na decomposição de carvão em sistema HPA.

Massa de amostra (mg)	Proporção de ácidos	Pressão inicial de N ₂ (bar)
300, 400, 500, 600, 700	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v)	50
300, 400, 500, 600		70
300, 400, 500	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v)	50
300, 400, 500		70

Volume total de ácido utilizado: 6,0 mL; temperatura máxima de decomposição: 320 °C; tempo de decomposição a 320 °C: 20 min.

Com pressões iniciais de 50 bar, as pressões máximas atingidas durante a decomposição de carvão foram em torno de 83 ± 2 bar. Com pressões iniciais de 70 bar, as pressões máximas atingidas foram de 118 ± 1 bar, o que está abaixo do valor máximo recomendado pelo fabricante (130 bar).⁷⁶ Foi feito um teste durante a

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

⁷⁶ Hochdruckverascher HPA, Gerätehandbuch, Technische Universität Graz / Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

descontaminação dos frascos do sistema com pressurização inicial de 90 bar. A pressão máxima atingida foi de 132 bar. Teoricamente, o sistema começa a aliviar pressões excedentes a partir de 130 bar.⁷⁶ Por medida de segurança, a pressão inicial máxima utilizada durante a execução do trabalho foi fixada em 70 bar.

Foi verificado que após a decomposição de massas acima de 500 mg havia ocorrido vazamento de ácido pelas fitas de PTFE que fechavam os frascos de quartzo. Além disso, o ácido causou corrosão na tampa metálica do sistema. Também foi observado que na utilização da mistura ácida de HNO₃ + HCl (1+1, v/v) e massas inferiores a 500 mg havia vazamentos e corrosão na tampa do sistema, conforme pode ser visto na Figura 13.

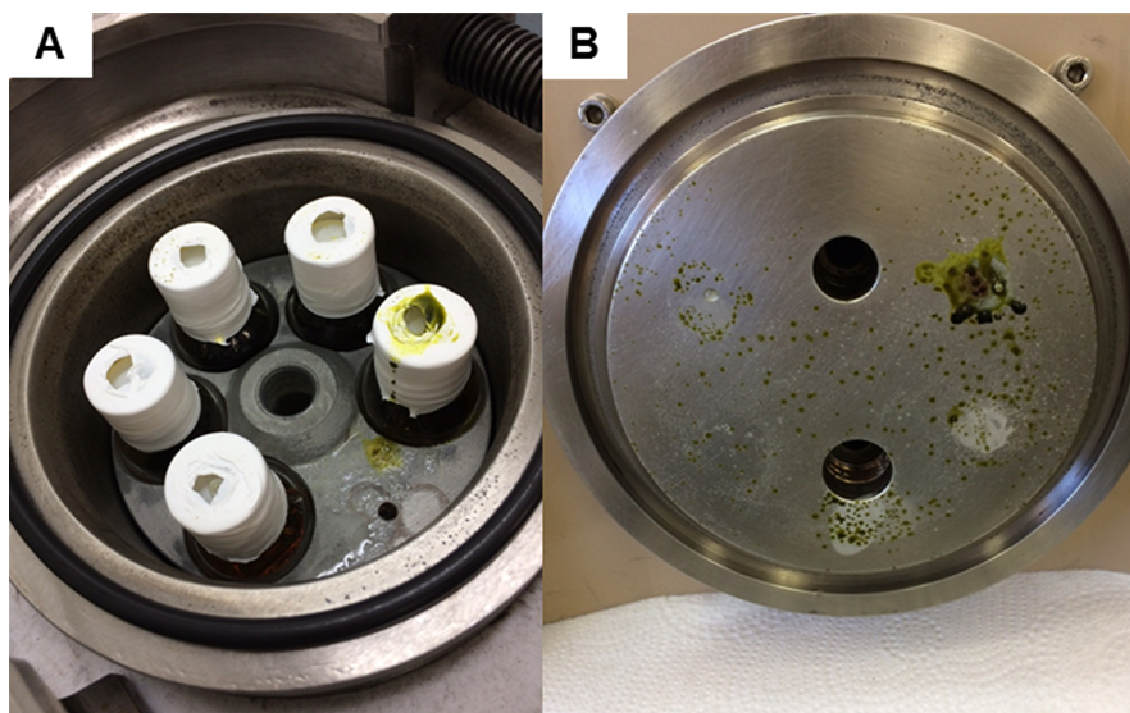


Figura 13. Aspecto do sistema HPA após vazamento durante a etapa de digestão: A) frascos e bloco de alumínio no interior da câmara de alta pressão com vazamento de ácido e B) corrosão causada pela mistura ácida na tampa do sistema.

O vazamento de ácido provavelmente ocorreu devido à difusão de vapor pela fita de PTFE, efeito mais acentuado com a maior presença de HCl na mistura ácida.

⁷⁶ Hochdruckverascher HPA, Gerätehandbuch, Technische Universität Graz / Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

Devido à corrosão observada quando a quantidade de HCl é maior na proporção ácida, não foi utilizada água régia no sistema HPA.

Na Figura 14 estão apresentados os resultados de RCC calculados a partir da determinação de carbono dissolvido nos digeridos de 300 a 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA.

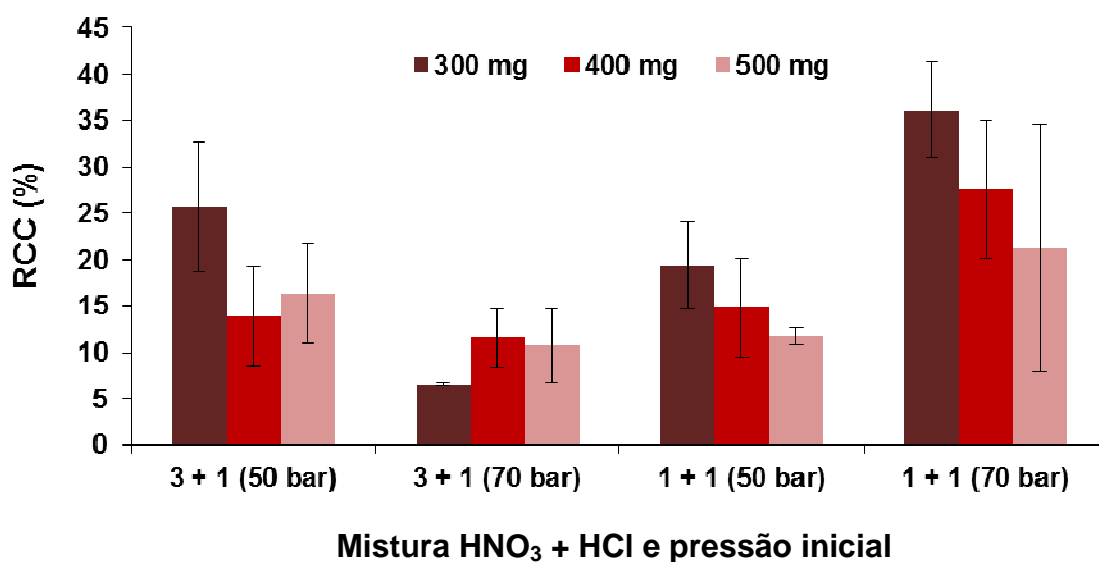


Figura 14. Resultados de RCC calculados em 300, 400 e 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20 min de aquecimento a 320 °C. As proporções 3 + 1 e 1 + 1 representam a proporção de HNO₃ + HCl (determinações feitas por ICP-OES, n = 3).

A decomposição de carvão em sistema HPA foi mais eficiente com misturas ácidas com maior proporção de HNO₃ e com pressão inicial maior. Porém, devido aos altos valores de desvio padrão (SD, do inglês *standard deviation*) se torna difícil a comparação entre as diferentes condições utilizadas, sendo que, de modo geral, o RCC ficou menor que 40%. No caso da mistura ácida de HNO₃ + HCl (1+1, v/v), foi observada a diminuição do valor de RCC com o aumento da massa de amostra. Neste caso, para verificar a diminuição do RCC, o resíduo remanescente após a decomposição em sistema HPA foi seco em estufa e pesado. Os resultados desse procedimento estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Massa de sólidos remanescentes após a decomposição em sistema HPA utilizando 6 mL de HNO₃ + HCl (1+1, v/v).

Massa de carvão inicial (mg)	Pressão inicial (bar)	Massa de resíduo (mg)	Massa de cinzas (mg)*	Resíduo remanescente (mg)**
299,8	50	116,9	93,84	23,06
400,1		151,0	125,3	25,77
502,0		197,2	157,1	40,07
302,4	70	103,9	94,65	9,25
399,9		142,1	125,2	16,93
500,3		194,7	156,6	38,11

* Valor teórico considerando o teor de cinzas de 31,3%.

** Valor teórico (calculado após a determinação da massa por gravimetria).

A massa teórica de resíduo remanescente provavelmente corresponde à fração orgânica não decomposta pelo sistema HPA. Na Figura 15 estão mostrados o frasco de quartzo com carvão após a decomposição e os digeridos em sistema HPA com 20 min de aquecimento a 320 °C utilizando 6 mL de diferentes misturas ácidas e pressões iniciais.

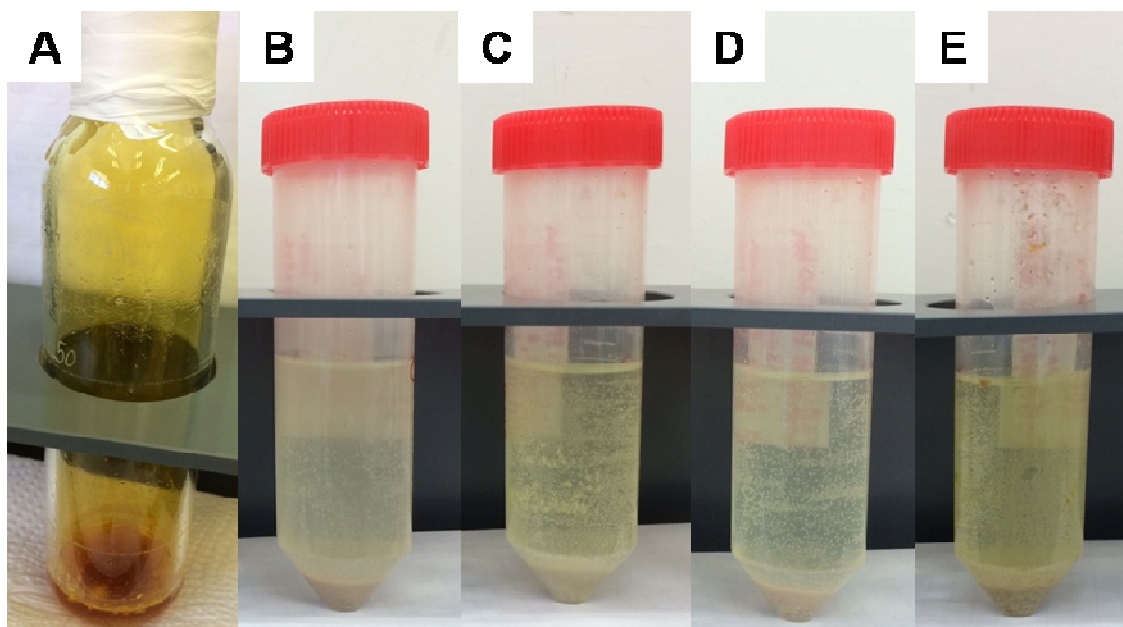


Figura 15. A) aspecto da solução após decomposição de carvão em sistema HPA e 500 mg de carvão decomposto com B) 6 mL de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), C) 6 mL $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v), ambos com 50 bar de pressão inicial, D) 6 mL de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v) e E) 6 mL $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v), ambos com 70 bar de pressão inicial.

O resíduo remanescente no fundo dos frascos após a decomposição, visível na Figura 15 B-E, é constituído pelas cinzas presentes no carvão estudado e, possivelmente, por matéria orgânica não decomposta em sistema HPA.

A decomposição de carvão em sistema HPA também foi feita com a avaliação de tempos de aquecimento de 20, 40 e 60 min a 320 °C. Para esse ensaio, foram utilizados 500 mg de carvão, 6 mL de água régia invertida como solução de digestão e a pressão inicial na câmara do sistema foi de 70 bar. Os resultados de RCC e os valores de carbono orgânico dissolvido (DOC, do inglês *dissolved organic carbon*) estão apresentados na Figura 16.

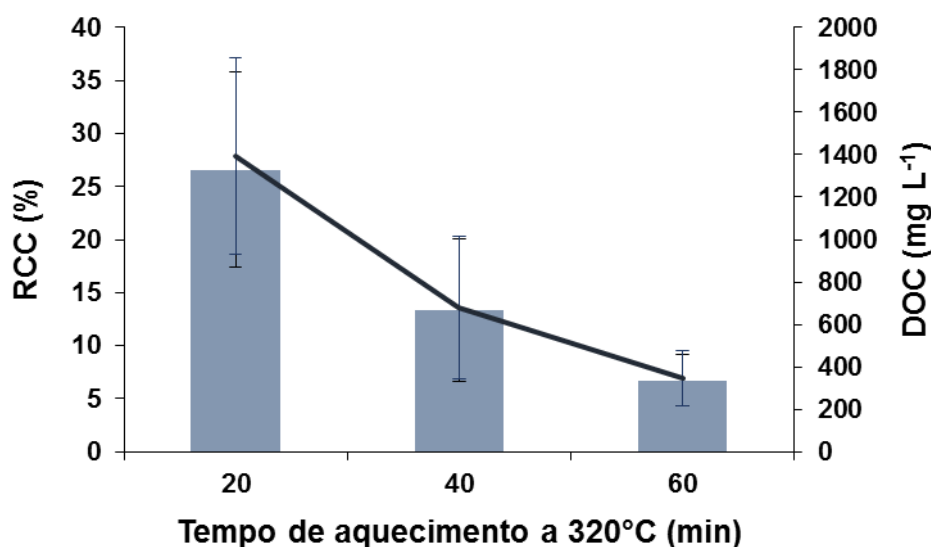


Figura 16. Resultados de RCC (barras) e DOC (linha) determinados em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 minutos de aquecimento a 320 °C (determinações feitas por ICP-OES, n = 3).

Com o aumento do tempo de decomposição a 320 °C foi observada a redução do teor de carbono residual, o que demonstra uma maior eficiência de digestão de carvão. No entanto, foi escolhida como ideal, a condição de decomposição que utiliza 20 min de aquecimento a 320 °C. De acordo com estudo realizado por Muller⁸ em soluções de referência contendo 5 µg L⁻¹ dos analitos avaliados, 2000 mg L⁻¹ de carbono dissolvido em solução provavelmente causa resultados superestimados para Cr e Ni. No entanto, não foram observados efeitos negativos na determinação de PGEs.⁸ Dessa forma, a escolha de decomposições com apenas 20 min de aquecimento a 320 °C aumenta a frequência analítica.

4.3.2 Avaliação da eficiência de decomposição de carvão por MIC

A eficiência da decomposição de carvão por MIC foi avaliada através dos resultados de RCC nos digeridos após a determinação de carbono por ICP-OES. Foram avaliadas as soluções absorvedoras constituídas de HNO₃ + HCl nas proporções de 3+1, 1+1 e 1+3 (v/v). Também foram avaliados comprimidos de carvão sem e com a adição de 300 mg de NH₄Cl sólido.

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

Em todas as condições avaliadas na decomposição de carvão por MIC, o RCC ficou abaixo de 0,1%, sendo a eficiência de decomposição, nesse aspecto, melhor quando comparada com a decomposição em sistema HPA. Devido ao alto teor de cinzas na amostra, após a decomposição por MIC, foi possível observar a permanência de resíduo inorgânico no suporte de quartzo, conforme está mostrado na Figura 17. Esse resíduo foi decomposto por MAWD a fim de verificar a possível permanência de PGEs (resultados apresentados no item 4.4.5).

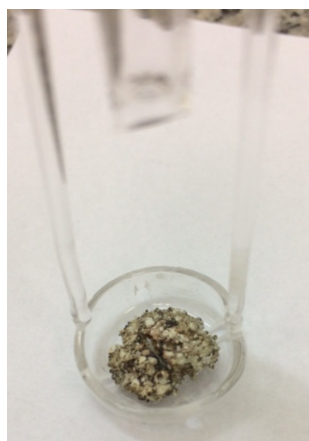


Figura 17. Aspecto do resíduo inorgânico sobre o suporte de quartzo após a decomposição de carvão por MIC.

4.4 RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE PGEs EM CARVÃO

A determinação de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA e por MIC foi feita por ICP-MS. Os resultados apresentados foram calculados a partir das determinações feitas com os isótopos mais abundantes ou com menos interferências: ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru . Ensaios de recuperação foram realizados com carvão enriquecido com PGEs decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD.

4.4.1 Determinação de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA

Foi escolhida a condição de decomposição em sistema HPA que apresentou o menor valor de RCC, conforme apresentado anteriormente na Figura 16, com 70 bar de pressão inicial, 20 min de aquecimento a 320 °C e 6 mL de água régia

invertida. Devido à baixa concentração de PGEs na amostra, foi selecionada a condição que utilizou a maior massa de carvão (500 mg). A decomposição de carvão em sistema HPA com 6 mL de água régia invertida, 70 bar de pressão inicial e tempos de 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C foi avaliada com a finalidade de verificar a influência do tempo de decomposição na determinação da concentração de PGEs. O teor de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16. Concentrações de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados, em ng g⁻¹, representam a média ± desvio padrão, n = 3).

Elemento	HPA		
	20 min	40 min	60 min
¹⁹³ Ir	5,19 ± 0,30	5,32 ± 0,33	5,70 ± 0,31
¹⁸⁹ Os	< 3,91*	< 3,91*	< 3,91*
¹⁰⁵ Pd	691 ± 29	732 ± 34	703 ± 42
¹⁹⁵ Pt	12,3 ± 1,07	12,1 ± 0,63	10,3 ± 0,79
¹⁰³ Rh	3,11 ± 0,20	3,67 ± 0,52	2,90 ± 0,21
¹⁰¹ Ru	< 0,70*	< 0,70*	< 0,70*

* Limite de quantificação

Conforme pode ser observado na Tabela 16, a concentração de PGEs no carvão utilizado para o presente trabalho varia da faixa de < 0,70 a 12,3 ng g⁻¹, com exceção de Pd, que apresentou concentração mais elevada, na faixa de 691 a 732 ng g⁻¹. Embora o carvão analisado no presente trabalho foi extraído no Brasil, as baixas concentrações de PGEs encontradas, na faixa de ng g⁻¹, estão de acordo com relatos presentes na literatura, tais como, carvões da China⁴, da Bélgica³² e dos EUA.³³

⁴ Dai, S. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.

³² Block, C., Dams, R., *Environmental Science and Technology* 9 (1975) 146-150.

³³ Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J., *International Journal of Coal Geology* 1 (1981) 95-99.

Os resultados de Ir, Pd, Pt e Rh, considerando os tempos de aquecimento de 20, 40 e 60 min a 320 °C não apresentaram diferença significativa entre si. Porém, os valores elevados de Pd, em relação aos outros PGEs, possivelmente foram causados por interferências poliatômicas durante a determinação por ICP-MS, sendo provavelmente a espécie $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ responsável por esse resultado.^{65,66,79} Os resultados de Os e Ru ficaram abaixo do LOQ. Sendo assim, a condição de aquecimento a 320 °C durante 20 min pode ser considerada mais eficiente pela redução do tempo de decomposição e aumento da frequência analítica utilizando o sistema HPA.

Com a finalidade de verificar a influência de Y no sinal de ^{105}Pd , foi feita a adição de *spike* de Y na amostra de carvão decomposta em sistema HPA. A determinação de ^{105}Pd foi feita por ICP-MS e, segundo os resultados, $88 \pm 16\%$ da concentração de Y adicionada à amostra foi determinada como sendo ^{105}Pd .

4.4.2 Determinação de PGEs em carvão enriquecido decomposto em sistema HPA

Devido à indisponibilidade de CRM de carvão com PGEs (valores certificados e/ou informados), uma amostra de carvão enriquecido com 250 ng g^{-1} de cada um desses elementos foi decomposto em sistema HPA nas mesmas condições apresentadas anteriormente no item 4.4.1 com a finalidade de avaliar a recuperação dos analitos. Os resultados de recuperação estão apresentados na Figura 18.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

⁷⁹ Petrucci, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

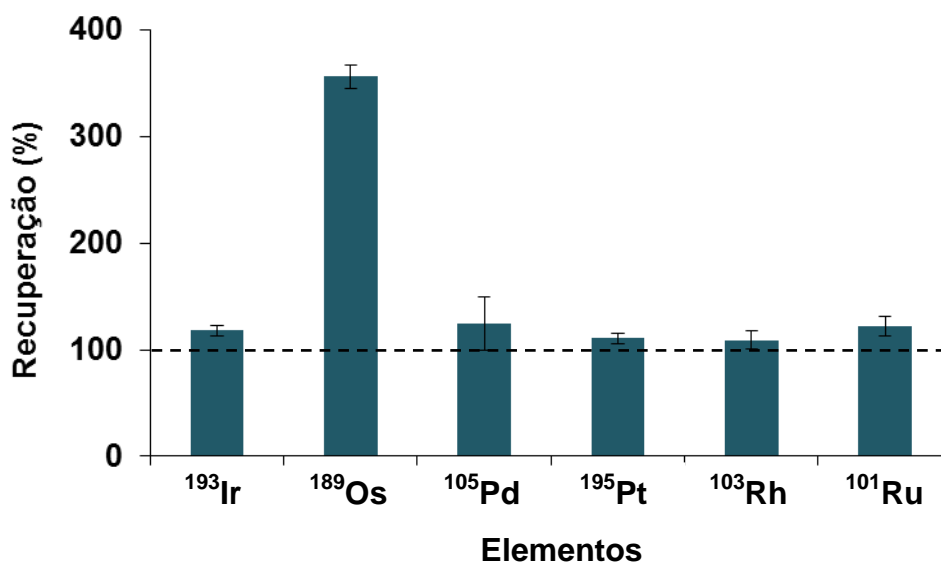


Figura 18. Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20 min de aquecimento a 320 °C (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).

Foram observadas recuperações de $118 \pm 5\%$, $111 \pm 5\%$, $109 \pm 8\%$ e $122 \pm 9\%$ para Ir, Pt, Rh e Ru, respectivamente. No caso de Pd, a recuperação de $124 \pm 25\%$ possivelmente se deve a interferências causadas pela espécie $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ durante a etapa de determinação por ICP-MS.^{65,66,79} Já o valor de recuperação de $356 \pm 11\%$ para Os provavelmente é consequência da formação da espécie OsO_4 durante a etapa de decomposição com HNO_3 . Essa espécie de Os é volátil e possivelmente permaneceu na câmara de nebulização do espectrômetro de ICP-MS, causando efeito de memória na etapa de determinação. Resultados semelhantes foram relatados por Van Hoecke *et al.*⁷

A adição de *spike* com PGEs foi feita sobre 500 mg de carvão e, logo em seguida, a amostra decomposta em sistema HPA com 6 mL de água régia invertida, 70 bar de pressão inicial e 20 min de aquecimento a 320 °C. As recuperações de PGEs após a determinação por ICP-MS estão apresentadas na Figura 19.

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

⁶⁵ Djingova, R. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

⁷⁹ Petrucci, F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

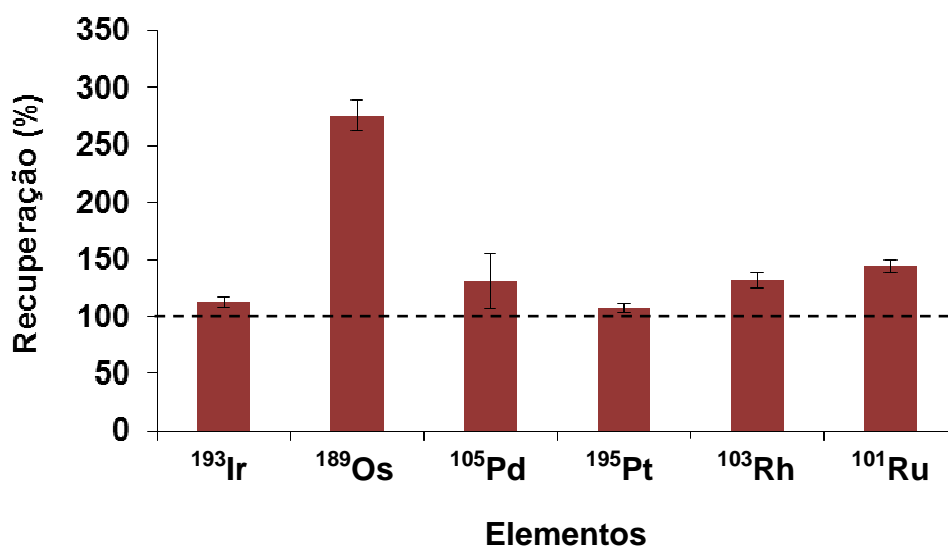


Figura 19. Recuperação de *spike* com PGEs em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n = 3$).

O perfil das recuperações dos analitos da Figura 19 é semelhante ao observado na Figura 18.

Com a finalidade de verificar o efeito de memória de Os durante a etapa de determinação por ICP-MS, foi feita a adição de solução de referência de PGEs em frasco de quartzo e, logo em seguida, essa solução de referência foi aquecida em sistema HPA com 6 mL de água régia invertida, 70 bar de pressão inicial e 20 min de aquecimento a 320 °C. Além disso, uma solução de referência, na mesma concentração anterior, foi adicionada em um frasco de polipropileno com 6 mL de água régia invertida. Porém, nesse experimento não foi efetuado nenhum aquecimento. As soluções de referência, com aquecimento em sistema HPA e sem aquecimento, foram determinadas por ICP-MS. As recuperações de Os estão apresentados na Figura 20.

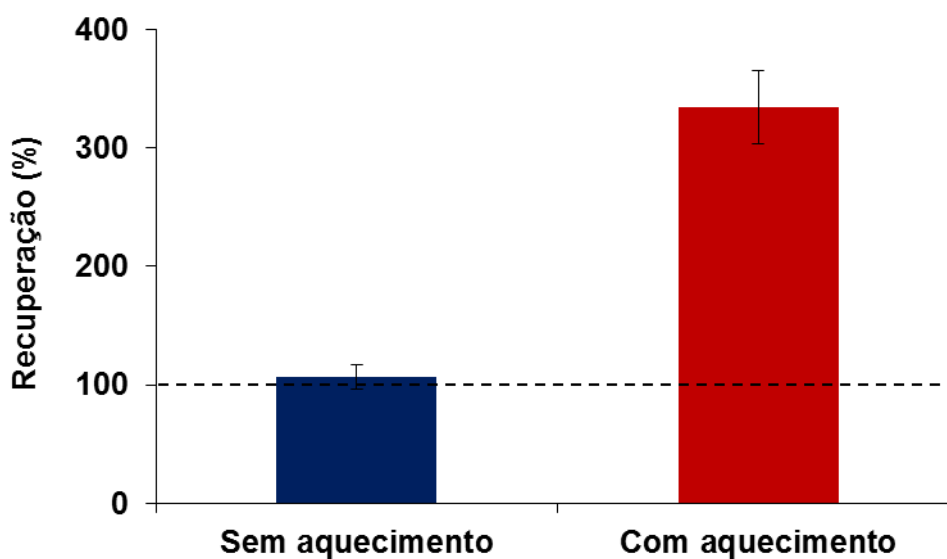


Figura 20. Recuperações para solução de referência de Os adicionada a 6 mL de água régia invertida sem aquecimento e com aquecimento em sistema HPA (20 min, 320 °C).

Conforme pode ser observado na Figura 20, foram obtidos valores de recuperação acima de 330% para Os quando somente a solução de referência foi submetida ao processo de aquecimento no sistema HPA, possivelmente devido à formação de OsO_4 . Van Hoecke *et al.*⁷ relataram que o Os em soluções de referência apresentou intensidades concordantes quando essas soluções não foram submetidas ao processo de digestão. No ensaio do presente trabalho foi verificada recuperação de $107 \pm 10\%$, o que possivelmente está relacionado com a ausência de aquecimento e, conseqüentemente, a não oxidação de Os a OsO_4 . De forma similar, esse resultados também foram verificados por Van Hoecke *et al.*⁷

Ensaio de recuperação com carvão enriquecido com PGEs decomposto em sistema HPA com 6 mL de água régia invertida e 70 bar de pressão inicial foram feitos para os tempos de 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 21.

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

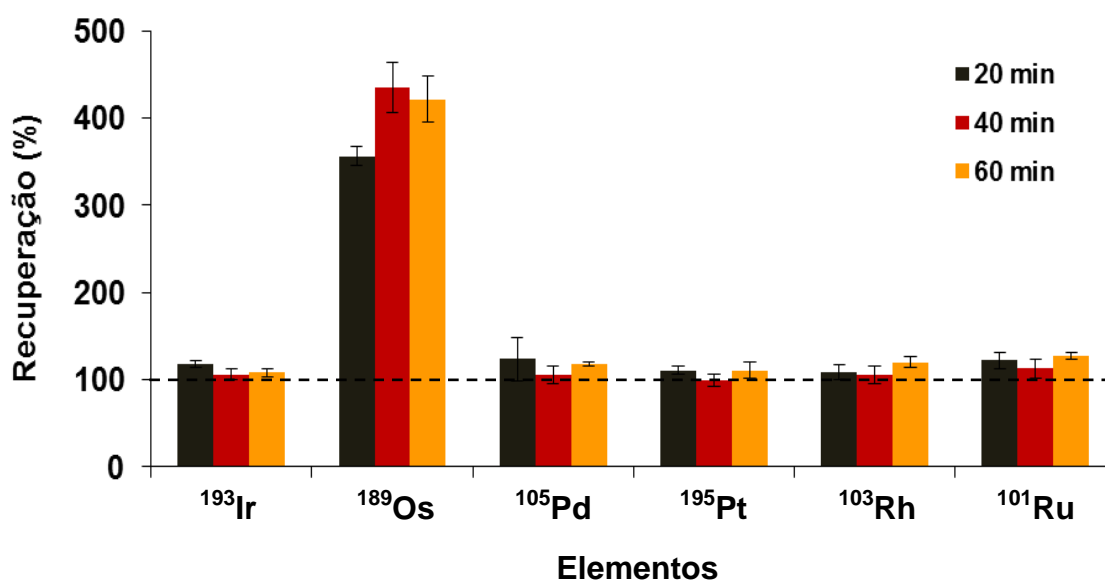


Figura 21. Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA com 20, 40 e 60 min a 320 °C (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).

As recuperações de Ir, Pd, Pt, Rh e Ru não apresentaram diferença significativa entre si quando comparados os diferentes tempos de aquecimento a 320 °C. Para Os houve diferença significativa na comparação da decomposição de 20 min com as decomposições de 40 e 60 min, porém, os erros acima de 350% para esse elemento provavelmente são devido ao efeito de memória durante a determinação por ICP-MS. Sendo assim, o tempo de aquecimento de 20 min pode ser considerado mais adequado devido à frequência analítica.

4.4.3 Determinação de PGEs em carvão decomposto por MIC

A quantificação de Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru foi feita nas amostras decompostas por MIC. Foram decompostos comprimidos de carvão com 500 mg e comprimidos com 500 mg de carvão misturados com 300 mg de NH_4Cl sólido. A irradiação de micro-ondas foi mantida a 1400 W durante 5 min e foram utilizados 6 mL de misturas ácidas (diferentes proporções de HNO_3 + HCl) como solução absorvedora. Os resultados para cada um desses analitos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Concentrações de PGEs em carvão decomposto por MIC. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, n = 3).

Condição de decomposição	Elemento (ng g ⁻¹)					
	¹⁹³ Ir	¹⁸⁹ Os	¹⁰⁵ Pd	¹⁹⁵ Pt	¹⁰³ Rh	¹⁰¹ Ru
HNO ₃ + HCl (3+1, v/v)	0,48 \pm 0,07 ^{abcde}	0,71 \pm 0,11 ^{abc}	20,2 \pm 2,4 ^a	0,56 \pm 0,10	0,59 \pm 0,10 ^{abc}	< 0,70*
HNO ₃ + HCl (1+1, v/v)	0,34 \pm 0,03 ^a	0,39 \pm 0,09 ^a	26,6 \pm 2,6 ^{abc}	0,65 \pm 0,05	0,56 \pm 0,08 ^{def}	< 0,91*
HNO ₃ + HCl (1+3, v/v)	0,30 \pm 0,02 ^b	0,28 \pm 0,02 ^b	24,0 \pm 1,4 ^d	0,79 \pm 0,07	0,64 \pm 0,02 ^{gh}	< 0,94*
HNO ₃ + HCl (3+1, v/v) + NH ₄ Cl	0,37 \pm 0,04 ^{cf}	< 0,64*	23,5 \pm 2,7 ^e	0,83 \pm 0,20	1,07 \pm 0,02 ^{adgij}	< 0,78*
HNO ₃ + HCl (1+1, v/v) + NH ₄ Cl	0,29 \pm 0,01 ^d	0,25 \pm 0,02 ^c	19,7 \pm 2,0 ^b	0,74 \pm 0,03	0,87 \pm 0,04 ^{beh}	< 0,90*
HNO ₃ + HCl (1+3, v/v) + NH ₄ Cl	0,26 \pm 0,02 ^{ef}	< 0,58*	15,0 \pm 1,8 ^{cde}	0,74 \pm 0,07	0,77 \pm 0,02 ^{cfj}	< 2,09*
HPA**	5,19 \pm 0,30	< 3,91*	691 \pm 29	12,3 \pm 1,07	3,11 \pm 0,20	< 0,70*

^{abcdeghij} Diferença significativa (ANOVA). Estudo estatístico feito entre as diferentes condições da MIC avaliadas.

* Limite de quantificação.

** Valores de referência (decomposição de 500 mg de carvão com 6 mL de HNO₃ + HCl (3+1, v/v), 70 bar de pressão inicial e 20 min de aquecimento a 320 °C).

Os resultados das decomposições por MIC apresentados na Tabela 17 identificados com a mesma letra sobrescrita em cada analito apresentaram diferença significativa entre si. Os valores de Pt não apresentaram diferença significativa entre as diferentes condições de decomposição avaliadas. Ir e Os apresentaram valores mais altos na decomposição de carvão por MIC com utilização de 6 mL de HNO₃ + HCl (3+1, v/v) como solução absorvedora. Valores com diferença significativa foram verificados para Rh, principalmente nas condições de 6 mL de HNO₃ + HCl (3+1, v/v) como solução absorvedora e com adição de 300 mg de NH₄Cl sólido ao comprimido de carvão. A adição de NH₄Cl possivelmente favoreceu a formação de cloreto solúvel de Rh, o que nesse caso é vantajoso, pois pode aumentar a concentração de Rh nos digeridos. Esse estudo também havia sido proposto por Muller.⁸

A quantificação de Ru não foi possível devido a baixa concentração na amostra, ficando abaixo do limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*). A mesma situação foi observada para a determinação de Os utilizando NH₄Cl sólido misturado ao comprimido de carvão e solução absorvedora composta por HNO₃ + HCl (1+3, v/v).

4.4.4 Determinação de PGEs em carvão enriquecido decomposto por MIC

Carvão enriquecido com PGEs foi decomposto por MIC nas mesmas condições apresentadas anteriormente no item 4.3.3 com a finalidade de avaliar a recuperação dos analitos. Os resultados de recuperação estão apresentados na Figura 22.

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

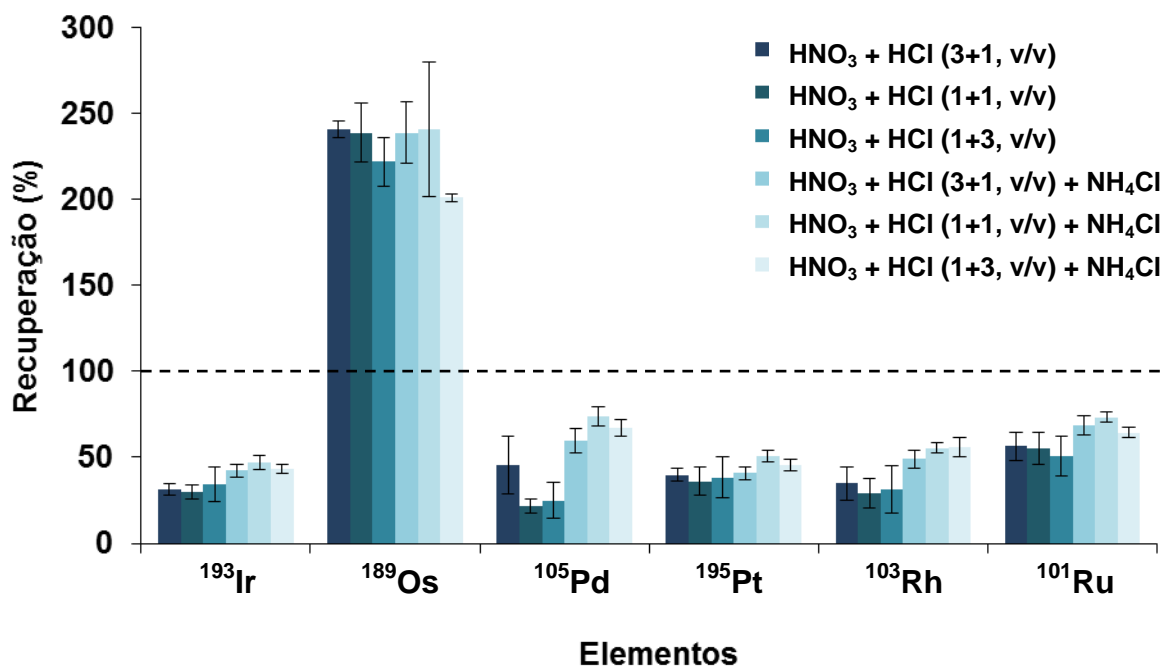


Figura 22. Recuperação para ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MIC (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).

De modo geral, as recuperações para Ir, Pd, Pt, Rh e Ru ficaram inferiores a 60%, com algumas exceções para Pd e Ru, nas quais as recuperações ficaram próximas de 70%. Segundo Corazza¹², elementos, tais como As, Cd e Pb, apresentaram resultados inferiores em carvão com alto teor de cinzas decomposto por MIC quando comparado com a decomposição por MAWD, uma vez que o alto teor de cinzas pode influenciar na liberação dos analitos.¹² Esse mesmo efeito talvez esteja relacionado com os valores de recuperação de PGEs inferiores a 60 e 70% observados na Figura 22. Porém, não foram encontrados estudos referentes à utilização da MIC para a decomposição de carvão e posterior determinação de PGEs.

Erros acima de 200% podem ser observados para Os. Valores superiores a 100% para Os estão relacionados com a formação de OsO₄ que permanece na câmara de nebulização do espectrômetro de ICP-MS e causa efeito de memória. Van Hoecke *et al.*⁷ obtiveram valores para Os acima de 650% em amostra da

⁷ Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.

¹² Corazza, G., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.

substância Kollidon[®] decomposta por MAWD utilizando água régia invertida como solução de digestão. Muller⁸ relatou recuperações para Os superiores a 300% em comprimidos de 300 mg do fármaco levodopa com 200 mg de NH₄Cl sólido decompostos por MIC.

Comprimidos com 500 mg de carvão e carvão enriquecido com PGEs foram decompostos por MIC com a utilização de 6 mL de água régia invertida como solução absorvedora, sendo avaliado o tempo na etapa de refluxo. Foram avaliados 5 e 30 min e os resultados estão apresentados na Figura 23.

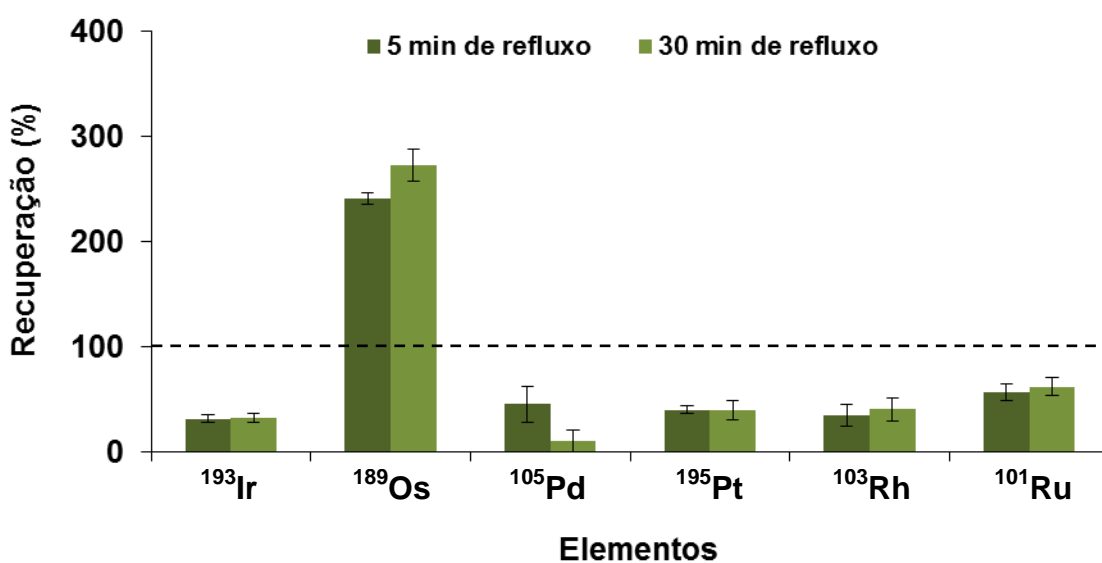


Figura 23. Recuperação para ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MIC usando 6 mL de solução HNO₃ + HCl (3+1, v/v) com 5 e 30 min de etapa de refluxo (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).

Os resultados de Ir, Pt, Rh e Ru mostrados na Figura 23 não apresentaram diferença significativa entre si. Diferença significativa foi observada para resultados de Os e Pd. Os resultados para os PGEs, com exceção de Os, ficaram abaixo de 65% na maior parte desse ensaio de recuperação. Conforme apresentado na Figura 23, o valor de Os foi maior com o aumento do tempo da etapa de refluxo, porém esse resultado pode ter sido influenciado pelo efeito de memória durante a etapa de determinação por ICP-MS. A recuperação de 10% com alto desvio padrão para Pd

⁸ Muller, A. L. H., Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.

na condição de 30 min de refluxo, provavelmente foi devido a interferências durante a etapa de determinação por ICP-MS. Dessa forma, ao descontar a concentração de Pd originalmente presente na amostra, um valor superestimado foi descontado dos resultados das amostras enriquecidas, resultando em um valor de baixa recuperação com alto SD.

4.4.5 Decomposição por MAWD da fração inorgânica remanescente após a decomposição de carvão por MIC

Com a finalidade de verificar a possível permanência de analitos na fração inorgânica de carvão enriquecido com PGEs (250 ng g^{-1}), esta foi decomposta por MAWD com o auxílio de HF 23 mol L^{-1} . Foram decompostos os resíduos de cinzas remanescentes das decomposições com o uso de 6 mL de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v) e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+3, v/v) como solução absorvedora na MIC. Como solução de digestão na MAWD foram utilizados $4,5 \text{ mL}$ de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mL}$ de HCl 12 mol L^{-1} e $1,5 \text{ mL}$ de HF 23 mol L^{-1} . As condições operacionais são aquelas apresentadas anteriormente na Tabela 7 do item 3.7.2 (*Materiais e Métodos*). Os resultados da concentração de PGEs no resíduo de cinzas remanescente da MIC estão mostrados na Figura 24.

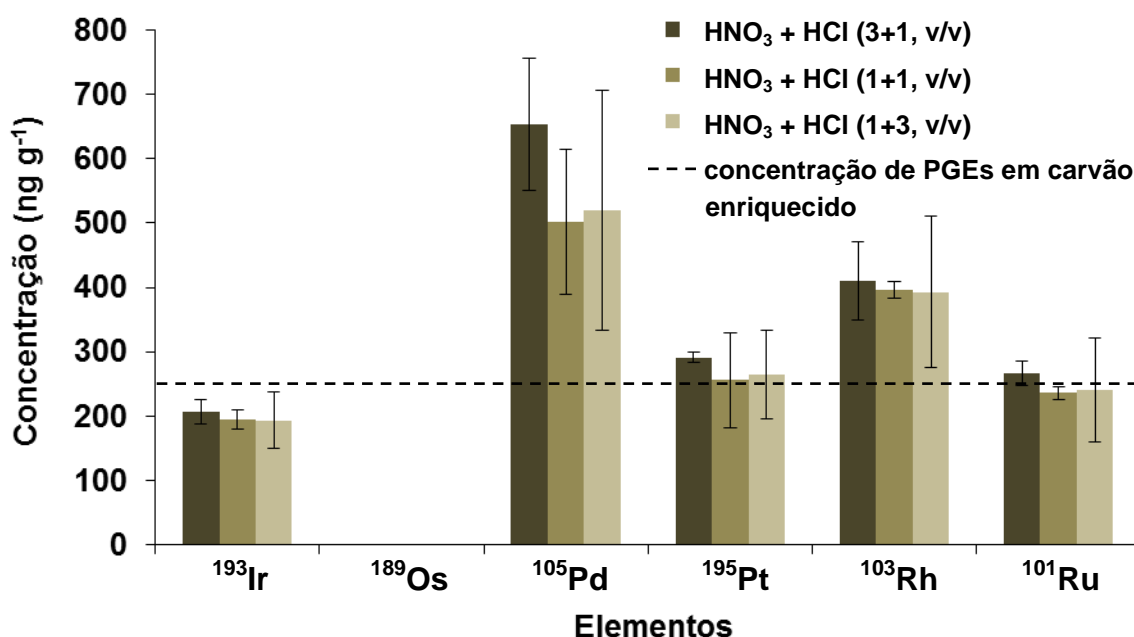


Figura 24. Recuperação para ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru determinados por ICP-MS em resíduo remanescente de carvão enriquecido decomposto por MIC. Decomposição feita por MAWD (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 2).

Os valores acima da adição de PGEs nos comprimidos de carvão para MIC de 250 ng g⁻¹ verificados para Pd possivelmente são devido a interferência poliatômica causada por ⁸⁹Y¹⁶O.^{65,66,79} Os resultados para Os ficaram abaixo do LOQ. Além disso, erros acima de 200% de Os foram verificadas na decomposição por MIC. Os valores de recuperação de Ir estão de acordo com o que não havia sido recuperado pela decomposição por MIC.

4.4.6 Determinação de PGEs em carvão decomposto por MAWD

Cerca de 150 mg de carvão foram decompostos por MAWD em frascos de PTFE com a utilização de 4,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 1,0 mL de HCl 12 mol L⁻¹ e 1,5 mL de HF 23 mol L⁻¹. As temperaturas e pressões máximas de operação do sistema foram de 240 °C e 40 bar, respectivamente. A determinação de PGEs foi feita por ICP-MS, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 18.

⁶⁵ Djingova, R. et al., *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.

⁶⁶ Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.

⁷⁹ Petrucci, F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.

Tabela 18. Concentrações de PGEs em carvão decomposto por MAWD. Determinações feitas por ICP-MS (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Elemento	Concentração (ng g ⁻¹)
¹⁹³ Ir	24,3 \pm 3,2
¹⁸⁹ Os	< 5,53*
¹⁰⁵ Pd	52,4 \pm 11,3
¹⁹⁵ Pt	49,7 \pm 3,8
¹⁰³ Rh	2,02 \pm 0,26
¹⁰¹ Ru	< 1,46*

* Limite de quantificação

Os resultados de Ir e Pt resultantes da decomposição por MAWD foram superiores aos verificados quando carvão foi decomposto em sistema HPA. O uso de HF em decomposições aumenta a solubilidade de certos elementos, dentre eles, o Hf.³⁶ Sendo assim, possivelmente a decomposição de carvão por MAWD com a utilização de HF auxiliou na liberação de Hf presente na matriz para a solução. Como o Hf é um dos interferentes para ¹⁹³Ir e ¹⁹⁵Pt, as concentrações de 24,3 e 49,7 ng g⁻¹ para Ir e Pt, respectivamente, apresentadas na Tabela 18 podem ter sido superestimadas durante a sua determinação por ICP-MS.

4.4.7 Determinação de PGEs em carvão enriquecido após decomposição por MAWD

Cerca de 150 mg de carvão enriquecido com PGEs foram decompostos por MAWD com a utilização de 4,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 1,0 mL de HCl 12 mol L⁻¹ e 1,5 mL de HF 23 mol L⁻¹. A determinação de PGEs foi feita por ICP-MS, sendo que os resultados estão apresentados na Figura 25.

³⁶ Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.

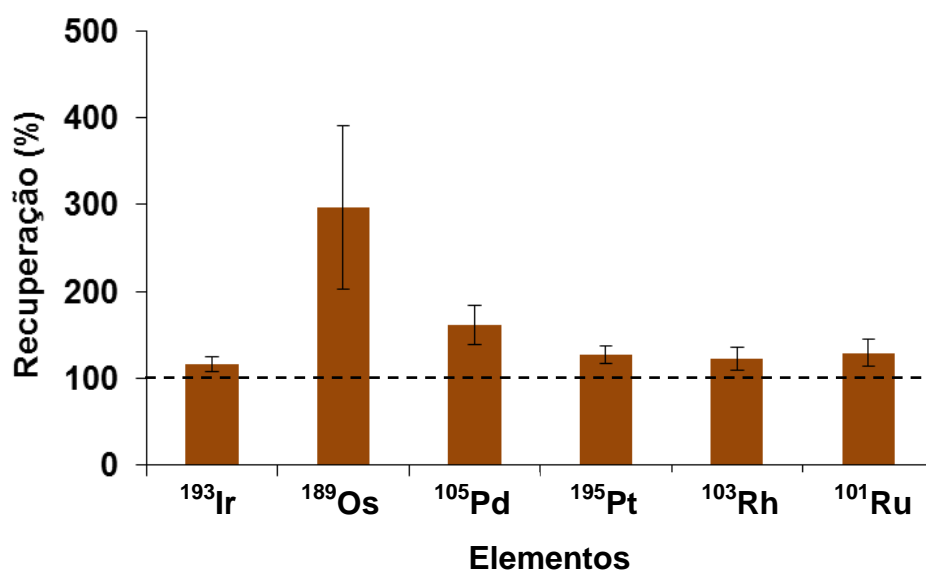


Figura 25. Recuperação para ^{193}Ir , ^{189}Os , ^{105}Pd , ^{195}Pt , ^{103}Rh e ^{101}Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto por MAWD (os resultados representam a média \pm desvio padrão, $n = 3$).

O valor de recuperação de aproximadamente 300% para Os provavelmente deve-se à formação de OsO_4 durante o processo de decomposição e, conseqüentemente, ao efeito de memória causado durante a determinação por ICP-MS. Os resultados elevados dos demais PGEs possivelmente são conseqüência de interferentes liberados durante a decomposição de carvão por MAWD. Como HF foi utilizado, possivelmente elementos que geram interferência sobre PGEs foram solubilizados e aumentaram as intensidades dos sinais analíticos na determinação por ICP-MS.

4.4.8 Comparação entre os resultados de PGEs em carvão e carvão enriquecido decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD

Os resultados de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD estão demonstrados lado a lado na Tabela 19 a fim de facilitar a comparação entre os métodos e condições avaliados. As concentrações de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA foram comparadas com as concentrações desses analitos determinados em carvão decomposto nas diferentes condições avaliadas na MIC e com as concentrações após a decomposição por MAWD através da comparação entre as médias dos resultados.

Tabela 19. Comparativo entre as concentrações de PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD. Determinações feitas por ICP-MS (resultados representam a média \pm desvio padrão, ng g^{-1} , $n = 3$).

Método de decomposição	Condição de decomposição	^{193}Ir	^{189}Os	^{105}Pd	^{195}Pt	^{103}Rh	^{101}Ru
HPA	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), 20 min	$5,19 \pm 0,30$	$< 3,91^*$	691 ± 29	$12,3 \pm 1,07$	$3,11 \pm 0,20$	$< 0,70^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), 40 min	$5,32 \pm 0,33$	$< 3,91^*$	732 ± 34	$12,1 \pm 0,63$	$3,67 \pm 0,52$	$< 0,70^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), 60 min	$5,70 \pm 0,31$	$< 3,91^*$	703 ± 42	$10,3 \pm 0,79$	$2,90 \pm 0,21$	$< 0,70^*$
MIC	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v)	$0,48 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,11$	$20,2 \pm 2,4$	$0,56 \pm 0,10$	$0,59 \pm 0,10$	$< 0,70^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v)	$0,34 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,09$	$26,6 \pm 2,6$	$0,65 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,08$	$< 0,91^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+3, v/v)	$0,30 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$24,0 \pm 1,4$	$0,79 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,02$	$< 0,94^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v) + NH_4Cl	$0,37 \pm 0,04$	$< 0,64^*$	$23,5 \pm 2,7$	$0,83 \pm 0,20$	$1,07 \pm 0,02$	$< 0,78^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v) + NH_4Cl	$0,29 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$19,7 \pm 2,0$	$0,74 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,04$	$< 0,90^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+3, v/v) + NH_4Cl	$0,26 \pm 0,02$	$< 0,58^*$	$15,0 \pm 1,8$	$0,74 \pm 0,07$	$0,77 \pm 0,02$	$< 2,09^*$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3+1, v/v), 30 min	$0,90 \pm 0,13$	$< 7,99^*$	101 ± 6	$2,08 \pm 0,17$	$1,11 \pm 0,26$	$0,45 \pm 0,05$
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (3+0,7+1, v/v/v)	$24,3 \pm 3,2$	$< 5,53^*$	$52,4 \pm 11,3$	$49,7 \pm 3,8$	$2,02 \pm 0,26$	$< 1,46^*$

* Limite de quantificação.

Os resultados de Ir, Pd, Pt e Rh em carvão decomposto empregando sistema HPA apresentaram diferença significativa quando comparados com os resultados de PGEs em carvão decomposto nas diferentes condições avaliadas na MIC. A quantificação de Os e Ru não foi possível em várias condições avaliadas devido à baixa concentração na amostra, ficando abaixo do LOQ.

Na comparação das concentrações de PGEs em carvão após a decomposição em sistema HPA e por MAWD, Ir, Pd, Pt e Rh apresentaram diferença significativa. Os resultados de Os e Ru ficaram abaixo do LOQ na decomposição de carvão por MAWD.

As recuperações de PGEs em carvão enriquecido decomposto em sistema HPA foram comparadas com as recuperações de PGEs nas decomposições por MIC e por MAWD. Os resultados estão apresentados na Figura 26.

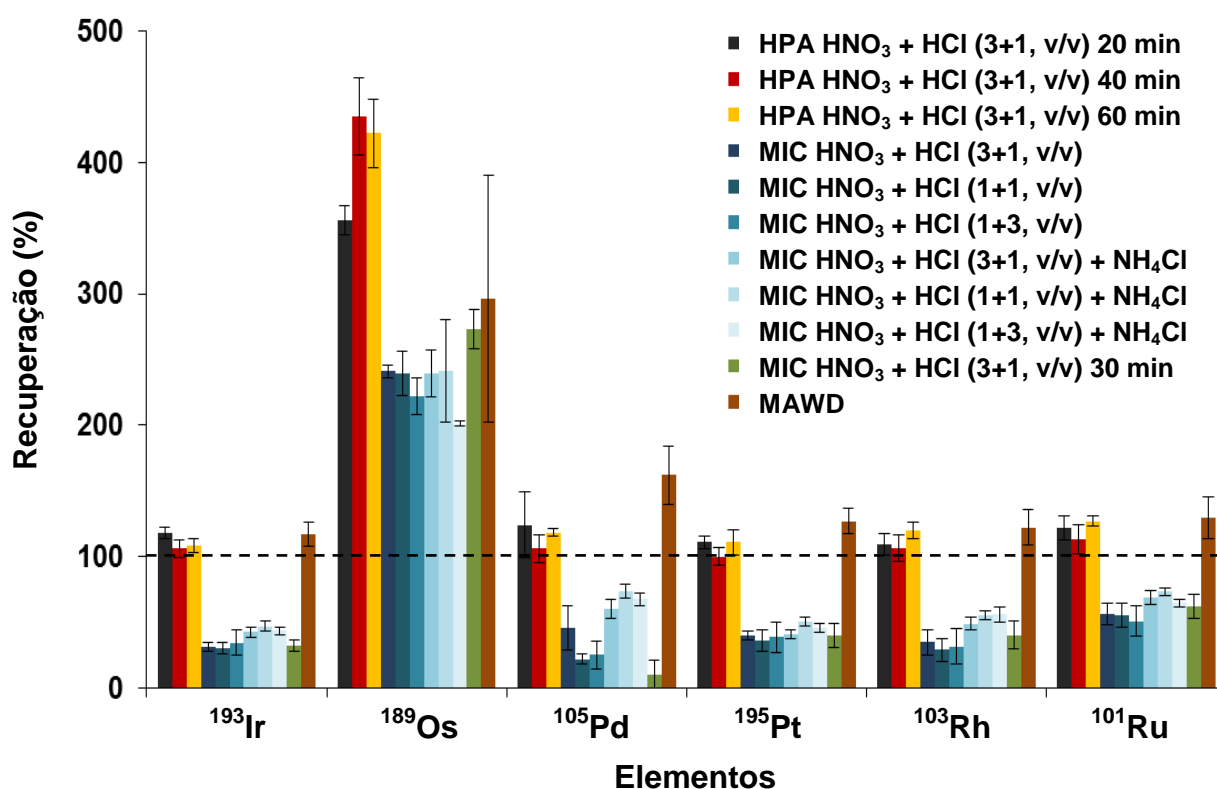


Figura 26. Comparação entre as recuperações para ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru determinados por ICP-MS em 500 mg de carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD (os resultados representam a média ± desvio padrão, n = 3).

As recuperações de Ir, Os, Pt, Rh e Ru em carvão enriquecido com PGEs decomposto em sistema HPA apresentaram diferença significativa quando comparadas com as recuperações de PGEs em carvão enriquecido decomposto nas diferentes condições avaliadas na MIC. No caso de Pd, não houve diferença significativa na comparação do resultado da decomposição em sistema HPA com 40 min de aquecimento a 320 °C com o resultado da MIC utilizando HNO₃ + HCl (1+1, v/v) com 300 mg de NH₄Cl sólido adicionado aos comprimidos de carvão. Porém, é válido ressaltar que o resultado obtido para Pd apresentou um grande desvio padrão, o que pode afetar o teste estatístico.

A recuperação de Ir em carvão enriquecido com PGEs decomposto em sistema HPA não apresentou diferença significativa quando comparada com a recuperação de PGEs em carvão enriquecido decomposto por MAWD. Para Os, Pd e Pt, houve diferença significativa na comparação do resultado da decomposição em sistema HPA com 40 min de aquecimento a 320 °C com o resultado obtido após a decomposição por MAWD. Os resultados de Rh e Ru não apresentaram diferença significativa na comparação dos resultados das decomposições em sistema HPA e por MAWD.

Conforme os resultados apresentados na Figura 26, a decomposição de carvão enriquecido com PGEs em sistema HPA aparentemente é mais eficiente para a recuperação desses analitos.

4.4.9 Limites de quantificação e valores dos brancos para PGEs em carvão decomposto em sistema HPA, por MIC e por MAWD

Os LOQs do espectrômetro de ICP-MS para PGEs foram 2,16, 0,69, 12,6, 2,13, 2,64 e 15,6 ng L⁻¹ para ¹⁹³Ir, ¹⁸⁹Os, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁵Pt, ¹⁰³Rh e ¹⁰¹Ru, respectivamente. Os LOQs (ng L⁻¹ e ng g⁻¹) dos métodos de decomposição (HPA, MIC e MAWD) obtidos estão apresentados na Tabela 20 e 21. Os LOQs para os PGEs, tanto instrumental quanto dos métodos estudados foram baixos, na ordem de ng L⁻¹ e ng g⁻¹. Os valores dos brancos após a decomposição de carvão em sistema HPA, por MIC e por MAWD estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 20. Valores de LOQs (em solução) para PGEs após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng L⁻¹).

Método de decomposição	Condição de decomposição	¹⁹³ Ir	¹⁸⁹ Os	¹⁰⁵ Pd	¹⁹⁵ Pt	¹⁰³ Rh	¹⁰¹ Ru
HPA	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 20 min	4,40	78,7	38,5	4,46	3,82	14,1
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 40 min	4,40	78,7	38,5	4,46	3,82	14,1
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 60 min	4,40	78,7	38,5	4,46	3,82	14,1
MIC	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v)	2,51	2,96	25,0	2,31	2,61	14,1
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v)	2,36	2,12	17,4	2,43	3,11	18,3
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v)	2,24	1,55	27,8	2,34	3,16	18,6
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v) + NH ₄ Cl	2,50	12,9	61,0	2,28	2,59	15,7
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v) + NH ₄ Cl	2,52	2,18	37,5	2,31	3,13	18,0
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v) + NH ₄ Cl	2,34	11,6	38,6	12,6	13,7	41,8
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 30 min	11,2	161	57,5	2,49	13,0	9,01
MAWD	HNO ₃ + HCl + HF (3+0,7+1, v/v/v)	3,01	33,5	12,0	13,2	1,62	8,84

Tabela 21. Valores de LOQs para PGEs após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng g⁻¹).

Método de decomposição	Condição de decomposição	¹⁹³ Ir	¹⁸⁹ Os	¹⁰⁵ Pd	¹⁹⁵ Pt	¹⁰³ Rh	¹⁰¹ Ru
HPA	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 20 min	0,22	3,91	1,91	0,22	0,19	0,70
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 40 min	0,22	3,91	1,91	0,22	0,19	0,70
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 60 min	0,22	3,91	1,91	0,22	0,19	0,70
MIC	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v)	0,12	0,15	1,23	0,11	0,13	0,70
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v)	0,12	0,11	0,87	0,12	0,16	0,91
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v)	0,11	0,08	1,41	0,12	0,16	0,94
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v) + NH ₄ Cl	0,13	0,64	3,05	0,11	0,13	0,78
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v) + NH ₄ Cl	0,13	0,11	1,87	0,12	0,16	0,90
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v) + NH ₄ Cl	0,12	0,58	1,93	0,63	0,68	2,09
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 30 min	0,56	7,99	2,86	0,12	0,64	0,45
MAWD	HNO ₃ + HCl + HF (3+0,7+1, v/v/v)	0,50	5,53	1,98	2,18	0,27	1,46

Tabela 22. Valores dos brancos (em solução) após decomposição de carvão em sistema HPA (70 bar de pressão inicial com 20, 40 e 60 min de aquecimento a 320 °C), por MIC (5 e 30 min de refluxo) e por MAWD (valores em ng L⁻¹).

Método de decomposição	Condição de decomposição	¹⁹³ Ir	¹⁸⁹ Os	¹⁰⁵ Pd	¹⁹⁵ Pt	¹⁰³ Rh	¹⁰¹ Ru
HPA	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 20 min	12,8	35,9	13,3	5,91	5,12	5,28
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 40 min	8,84	30,0	14,3	3,56	3,99	3,25
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 60 min	6,04	11,9	8,59	4,58	1,22	3,58
MIC	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v)	2,75	3,06	7,06	2,75	2,82	4,14
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v)	2,45	2,01	7,55	2,35	3,00	4,95
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v)	2,26	1,24	10,2	2,51	2,76	6,43
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v) + NH ₄ Cl	2,60	2,34	27,5	2,27	2,61	6,14
	HNO ₃ + HCl (1+1, v/v) + NH ₄ Cl	2,43	2,13	14,9	2,42	3,23	6,73
	HNO ₃ + HCl (1+3, v/v) + NH ₄ Cl	2,22	1,34	7,69	2,31	3,77	12,7
	HNO ₃ + HCl (3+1, v/v), 30 min	12,1	51,2	46,3	2,89	3,59	0,33
MAWD	HNO ₃ + HCl + HF (3+0,7+1, v/v/v)	32,8	72,7	30,2	7,77	12,2	13,4

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se desenvolver um método de decomposição de carvão em sistema HPA para a determinação de PGEs por ICP-MS. A digestão em sistema HPA foi comparada com a MIC e com a MAWD. Ao longo da execução do trabalho surgiram vários desafios, tais como, o alto teor de cinzas presente na amostra, a baixa concentração dos analitos e a ausência de CRMs.

Durante o trabalho foi realizado um breve estudo de interferentes, tais como, Cu, Hf, Rb, Sr, Y e Zn para os principais isótopos de PGEs. A concentração de Y presente nos digeridos provavelmente causou um aumento da intensidade do sinal analítico para ^{105}Pd , superestimando a concentração desse elemento no carvão.

A digestão de 500 mg de carvão em sistema HPA foi possível com uso de 6 mL de água régia invertida, 70 bar de pressão inicial e aquecimento por 20 min a 320 °C. Com o aumento no tempo da etapa de aquecimento a 320 °C, houve uma redução no teor de carbono orgânico dissolvido nos digeridos. O uso de soluções com maior proporção de HCl não foi avaliado devido à corrosão na tampa de aço do sistema HPA. A digestão de carvão enriquecido com PGEs em sistema HPA também foi avaliada nas mesmas condições utilizadas para carvão na forma original. Neste caso, não houve diferença estatística significativa entre os resultados de Ir, Pd, Pt, Rh e Ru nos diferentes tempos de decomposição avaliados. As recuperações de Os foram insatisfatórias em todas as condições avaliadas, uma vez que a formação de OsO_4 durante a digestão causa efeito de memória na etapa de determinação por ICP-MS.

A decomposição de 500 mg de carvão foi avaliada na MIC, com uso de 6 mL de água régia, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1+1, v/v) e água régia invertida. Além disso, foi avaliada a adição de 300 mg de NH_4Cl sólido aos comprimidos de carvão, sendo que para Rh houve aumento significativo nos resultados. Ensaios de recuperação com carvão enriquecido foram avaliados com as diversas soluções ácidas, porém, em nenhuma condição estudada as recuperações foram satisfatórias, possivelmente devido ao alto teor de cinzas presente no carvão. Erros acima de 200% para Os foram verificadas, no entanto, outros relatos semelhantes foram encontrados na literatura.

Carvão decomposto por MAWD apresentou concentrações superiores de Ir e Pt quando comparado com os resultados em carvão digerido em sistema HPA. Esse fato possivelmente se deve à presença de HF na mistura ácida utilizada na digestão, uma vez que esse ácido aumenta a solubilidade de Hf, elemento que causa interferência para ^{193}Ir e ^{195}Pt na determinação por ICP-MS.

As recuperações de PGEs, com exceção de Os, determinadas em carvão digerido em sistema HPA apresentaram os resultados mais satisfatórios, quando comparados com as recuperações em carvão decomposto por MIC e por MAWD. Os limites de quantificação de PGEs nos métodos estudados foram baixos, na ordem de ng g^{-1} . As baixas concentrações de PGEs no carvão utilizado para o presente trabalho provavelmente não favorecem a sua exploração visando à extração desses metais nobres, porém, o alto teor de cinzas pode ter potencial como fonte de PGEs e outros metais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G., Handbook of coal analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 222.
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. Ohlweiler, O. A., Química inorgânica, Vol. II, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, pp. 775.
4. Dai, S., Ren, D., Zhang, J., Hou, X., Concentrations and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China, *International Journal of Coal Geology* 55 (2003) 59-70.
5. Balcerzak, M., Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, *Analytical Sciences* 18 (2002) 737-750.
6. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2001, pp. 1341.
7. Van Hoecke, K., Catry, C., Vanhaecke, F., Optimization of sample preparation and a quadrupole ICP-MS measurement protocol for the determination of elemental impurities in pharmaceutical substances in compliance with USP guidelines, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1909-1919.
8. Muller, 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 de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2014.
9. Flores, E. M. M., Barin, J. B., 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* 62 (2007) 1051-1064.
10. Mester, Z., Sturgeon, R., Sample preparation for trace element analysis, Vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1286.
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3174-02, *Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal*. ASTM International, West Conshohocken, 2002.
12. Corazza, G., Decomposição de carvão com elevado teor de cinzas para determinação simultânea de As, Cd, Hg, Pb e S por ICP-OES. Dissertação de

- Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2015.
13. Todolí, J. L., Mermet, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochimica Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
 14. Dulski, P., Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.
 15. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 388-99, *Standard classification of coals by rank*. ASTM International, West Conshohocken, 1999.
 16. O'Keefe, J. M. K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W. A., Eble, C. F., Esterle, J. S., Mastalerz, M., Raymond, A. L., Valentim, B. V., Wagner, N. J., Ward, C. R., Hower, J. C., On the fundamental difference between coal rank and coal type, *International Journal of Coal Geology* 118 (2013) 58-87.
 17. Hilsdorf, J. W., Barros, N. D., Tassinari, C. A., Costa, I., Química tecnológica, Cengage Learning Ed. Ltda, São Paulo, 2015, pp. 348.
 18. Lee, S., Speight, J. G., Loyalka, S. K., Handbook of alternative fuel technologies, CRC Press, Boca Raton, 2007, pp. 523.
 19. Shreve, R. N., Brink Jr, J. A., Indústrias de processos químicos, 4^a ed., Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 2008, pp. 717.
 20. Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel Processing Technology* 51 (1997) 19-45.
 21. Dai, S., Ren, D., Chou, C., Finkelman, R. B., Seredin, V. V., Zhou, Y., Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization, *International Journal of Coal Geology* 94 (2012) 3-21.
 22. Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, pp. 527.
 23. Seredin, V. V., Finkelman, R. B., Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types, *International Journal of Coal Geology* 76 (2008) 253-289.
 24. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6349-01, *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, 2001.
 25. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6357-00a, *Standard test method 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, 2000.
26. Girolami, G., Osmium weighs in, *Nature Chemistry* 4 (2012) 954.
 27. Chelucci, G., Pinna, G. A., Pinna, G., Solinas, M., Sechi, B., Osmium complexes in catalysis of olefin hydrogenation and isomerization, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1824-1836.
 28. Swetha, T., Reddy, K. R., Singh, S. P., Osmium polypyridyl complexes and their applications to dye-sensitized solar cells, *The Chemical Record* 15 (2015) 457-474.
 29. Seredin, V. V., Distribution and formation conditions of noble metal mineralization in coal-bearing basins, *Geology of Ore Deposits* 49 (2007) 1-30.
 30. Bratskaya, S. Y., Volk, A. S., Ivanov, V. V., Ustinov, A. Y., Barinov, N. N., Avramenko, V. A., A new approach to precious metals recovery from brown coals: correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 3301-3310.
 31. Goldschmidt, V. M., Peters, Cl., Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, Heft 4 (1933) 371-386.
 32. Block, C., Dams, R., Inorganic composition of Belgian coals and coal ashes, *Environmental Science and Technology* 9 (1975) 146-150.
 33. Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J., Concentration of some platinum-group metals in coal, *International Journal of Coal Geology* 1 (1981) 95-99.
 34. Tabor, D., *The hardness of metals*, Clarendon Press, Oxford, 2000, pp. 175.
 35. Flores, E. M. M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 400.
 36. Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*, EditSBQ, São Paulo, 2016, pp. 572.
 37. Stoeppler, M., *Sampling and sample preparation: practical guide for analytical chemists*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1997, pp. 202.
 38. Mitra, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, Vol. 162, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp. 458.
 39. Muller, A. L. H., Muller, E. I., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-assisted digestion using diluted acids for toxic element determination in medicinal plants by ICP-MS in compliance with United States pharmacopeia requirements, *Analytical Methods* 7 (2015) 5218-5225.
 40. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, 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.
41. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Muller, E. I., Schmidt, L., Nóbrega, J. A., Flores, E. M. M., Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.
42. Suoranta, T., Niemela, M., Peramaki, P., Comparison of digestion methods for the determination of ruthenium in catalyst materials, *Talanta* 119 (2014) 425-429.
43. Qi, L., Gao, J., Revisiting platinum group elements of Late Permian coals from western Guizhou Province, SW China, *International Journal of Coal Geology* 75 (2008) 189-193.
44. Qi, L., Zhou, M. F., Wang, C. Y., Sun, M., Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion, *Geochemical Journal* 41 (2007) 407-414.
45. Knapp, G., Der Weg zu leistungsfähigen Methoden der Elementspurenanalyse in Umweltproben, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 317 (1984) 213-219.
46. Muller, M., Heumann, K. G., Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 109-115.
47. Meisel, T., Moser, J., Fellner, N., Wegscheider, W., Schoenberg, R., Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion, *Analyst* 126 (2001) 322-328.
48. Hempel, W., Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern, *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 13 (1892) 393-394.
49. Arruda, M. A. Z., Trends in sample preparation, Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 304.
50. Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., Silva, C. S., Oliveira, P. V., Angnes, L., Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sample decomposition and stripping techniques, *Energy & Fuels* 21 (2007) 295-302.
51. 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.
52. Sunner, S., Mansson, M., Experimental chemical thermodynamics: combustion calorimetry, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1979, pp. 428.

53. 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.
54. 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.
55. Barin, J. S., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Determination of elemental impurities in pharmaceutical products and related matrices by ICP-based methods: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (2016) 4547-4566.
56. Flores, E. M. M., Muller, E. I., Duarte, F. A., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 374-380.
57. Krzyzaniak, S. R., Santos, R. F., Dalla Nora, F. M., Cruz, S. M., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC, *Talanta* 158 (2016) 193-197.
58. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimarães, 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.
59. Cruz, S. M., Tirk, P., Dalla Nora, F. M., Schmidt, L., Wiltsche, H., Bizzi, C. A., Knapp, G., Flores, E. M. M., Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant, *Fuel* 160 (2015) 108-113.
60. Ely, J. C., Neal, C. R., O'Neil Jr., J. A., Jain, J. C., Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS), *Chemical Geology* 157 (1999) 219-234.
61. Trevizan, L. C., Nobrega, J. A., Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18 (2007) 678-690.
62. Nolte, J., ICP emission spectrometry: a practical guide, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp.267.
63. Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M., Vanhaecke, F., Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): a powerfull and universal tool for

- the interference-free determination of (ultra)trace elements - a tutorial review, *Analytica Chimica Acta* 894 (2015) 7-19.
64. Niemela, M., Peramaki, P., Piispanen, J., Poikolainen, J., Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 521 (2004) 137-142.
65. Djingova, R., Heidenreich, H., Kovacheva, P., Markert, B., On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion, *Analytica Chimica Acta* 489 (2003) 245-251.
66. Gomez, M. B., Gomez, M. M., Palacios, M. A., Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 404 (2000) 285-294.
67. Baioumy, H. M., Eglinton, L. B., Peucker-Ehrenbrink, B., Rhenium-osmium isotope and platinum group element systematics of marine vs. non-marine organic-rich sediments and coals from Egypt, *Chemical Geology* 285 (2011) 70-81.
68. Cherepanov, A. A., Noble metals in ash-cinder wastes of the far east thermal power plants, *Russian Journal of Pacific Geology* 2 (2008) 110-121.
69. Chyi, L. L., The distribution of gold and platinum in bituminous coal, *Economic Geology* 77 (1982) 1592-1597.
70. Finkelman, R. B., Aruscavage, P. J., Concentration of some platinum-group metals in coal, *International Journal of Coal Geology* 1 (1981) 95-99.
71. Van der Flier-Keller, E., Platinum group elements in Canadian coal, *Energy Sources* 12 (1990) 225-238.
72. Niemela, M., Huttunen, S. M., Determination of Pt from coke samples by ICP-MS after microwave assisted digestion and microwave assisted cloud point extraction, *Microchimica Acta* 166 (2009) 255-260.
73. Paliulionyte, V., Meisel, T., Ramminger, P., Kettisch, P., High pressure asher digestion and an isotope dilution-ICP-MS method for the determination of platinum-group element concentrations in chromitite reference materials CHR-Bkg, GAN Pt-1 and HHH, *Geostandards and Geoanalytical Research* 30 (2006) 87-96.
74. Rozhdestvina, V. I., Sorokin, A. P., First finds of native palladium, platinum, gold, and silver in brown coals of the Erkovets field (upper Amur region), *Russian Journal of Pacific Geology* 4 (2010) 483-494.
75. Yang, J., Modes of occurrence and origins of noble metals in the Late Permian coals from the Puan Coalfield, Guizhou, southwest China, *Fuel* 85 (2006) 1679-1684.
76. Manual do fabricante: Hochdruckverascher HPA, Gerätehandbuch, Institut für

-
- Analytische Chemie Mikro- und Radiochemie, Technische Universität Graz / Anton Paar GmbH, Graz, Austria.
77. Manual do fabricante: HPA-Sicherheitsverschluß, Betriebsanleitung, 1995, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.
78. Manual do fabricante: Instruction Manual, Synthos 3000, Microwave Synthesis, 2006, Anton Paar GmbH, Graz, Austria.
79. Petrucci, F., Bocca, B., Alimonti, A., Caroli, S., Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 525-528.