

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

Diego Teotônio Gomes

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO MINERAL APÓS
PREPARO DE AMOSTRA POR MIC-DV**

Santa Maria, RS
2024

Diego Teotônio Gomes

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO MINERAL APÓS PREPARO DE AMOSTRA POR MIC-DV

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Santa Maria, RS
2024

Teotônio Gomes, Diego
Determinação de Enxofre em Carvão Mineral Após Preparo
de Amostra por MIC-DV / Diego Teotônio Gomes.- 2024.
43 p.; 30 cm

Orientador: Fábio Andrei Duarte
Coorientador: Érico Marlon de Moraes Flores
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2024

1. Preparo de amostras 2. Carvão mineral 3. MIC-DV 4.
Enxofre 5. ICP-OES I. Andrei Duarte, Fábio II. Marlon de
Moraes Flores, Érico III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, DIEGO TEOTÔNIO GOMES, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Diego Teotônio Gomes

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO MINERAL APÓS PREPARO DE
AMOSTRA POR MIC-DV**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Aprovado em 12 de março de 2024

**Fábio Andrei Duarte, Doutor (UFSM)
Presidente/Orientador**

Bruno Meira Soares, Doutor (FURG)

Jussiane Souza da Silva, Doutora (UFSM)

Santa Maria, RS
2024

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)**, a **Universidade Federal de Santa Maria (USFM)**, ao **Laboratório de Análises Químicas e Industriais e Ambientais (LAQIA)** e ao **Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO)**, pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa realizada e muitas possibilidades de autonomia e aprendizado.

Esterno também meus agradecimentos a **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES)**, pela disponibilidade de bolsa de mestrado e incentivo financeiro a pesquisa.

Não posso deixar de agradecer ao Professor Dr. **Fábio Andrei Duarte**, por suas orientações e direcionamentos. Sem sua orientação e empatia eu jamais teria conseguido chegar até aqui. Muito obrigado professor, o senhor é pura luz. Quero também agradecer a todos os professores dos grupos de pesquisa **LAQIA** e **CEPETRO**, pela qualidade do ensino e pesquisa, sou extremamente grato pela oportunidade que tive de aprendizado e expansão dos conhecimentos, os senhores são incríveis.

Aos colegas de pesquisa, **Samuel, Letícia, Paola, Eliana, Maiuca, Luana, Conrado, Alice, Ana Viana, Bruno Poletto, Karen, Luiza, Lisiane e Cristiane**, foram muitos momentos de aprendizado e também de diversão, sentirei muita saudade.

Aos meus amigos de Rondônia, sem vocês eu jamais teria conseguido, obrigado por segurar a minha mão e me apoiar no processo. **Glaucya Daniella, Euvânia, Clauane e Flávia**, vocês foram essenciais nesse processo de escrita e defesa.

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM CARVÃO MINERAL APÓS PREPARO DE AMOSTRA POR MIC-DV

AUTOR: Diego Teotônio Gomes
ORIENTADOR: Fábio Andrei Duarte

A determinação e remoção de enxofre do carvão tem sido de grande importância para a indústria, bem como para o controle de poluição ambiental. Dessa forma, foi proposta a combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis (MIC-DV) para posterior determinação de enxofre em carvão mineral por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram avaliados os parâmetros que podem influenciar na decomposição por MIC-DV, tais como massa de amostra (5 a 30 mg), influência da pressurização com oxigênio (1,0 a 1,8 bar), além do tipo (H_2O e HNO_3), concentração (1,0 a 14,4 mol L^{-1}) e volume (2,5 a 12,5 mL) de solução absorvedora. Por ser uma alternativa aos métodos convencionais, a MIC-DV foi comparada com a decomposição assistida por micro-ondas (MAD), a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e o analisador elementar com amostragem direta de sólidos (DSS-EA). A concordância encontrada variou entre 91 e 97%, 82 e 102% e 91 e 94%, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação para enxofre em carvão após otimização da MIC-DV e determinação por ICP-OES foram 11 e 37 $\mu\text{g g}^{-1}$. A concentração de enxofre nas amostras analisadas variou entre 8815 e 10370 $\mu\text{g g}^{-1}$. É importante mencionar que a MIC-DV utiliza materiais e instrumentação de baixo custo e ambientalmente amigáveis. Além disso, o tempo de preparo de amostra do método da MIC-DV foi inferior aos demais métodos, onde a combustão ocorreu em menos de 30 s em um rotor contendo 5 posições. Adicionalmente, o método de MIC-DV é baseado no princípio do frasco único, utilizando o mesmo frasco desde o preparo até a quantificação, evitando o uso de frascos adicionais para diluição, além de reduzir o risco de contaminação por manipulação excessiva.

Palavras-chave: Enxofre. Preparo de amostras. Carvão mineral. MIC-DV. ICP-OES.

ABSTRACT

SULFUR DETERMINATION IN MINERAL COAL AFTER SAMPLE PREPARATION BY MIC-DV

AUTHOR: Diego Teotônio Gomes
ADVISOR: Fábio Andrei Duarte

The determination and removal of sulfur from coal has become important to the industry, as well as for the environmental pollution control. Microwave-induced combustion in disposable vessels (MIC-DV) was proposed for the subsequent sulfur determination in coal by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The parameters that could influence the sample digestion by MIC-DV were evaluated, such as sample mass (5 to 30 mg), influence of oxygen pressurization (1.0 to 1.8 bar), as well as the type (H_2O and HNO_3), concentration (1.0 to 14.4 mol L^{-1}) and volume of the absorbing solution (2.5 to 12.5 mL). As MIC-DV is an alternative to the conventional methods, it was compared with microwave-assisted digestion (MAD), microwave-induced combustion (MIC) and direct solid sampling elemental analysis (DSS-EA). The agreement ranged from 91 to 97%, 82 to 102% and 91 to 94%, respectively. The limits of detection and quantification for sulfur in coal after optimized MIC-DV and determination by ICP-OES were 11 and $37 \mu\text{g g}^{-1}$. The sulfur concentration in the analyzed samples ranged from 8815 to $10370 \mu\text{g g}^{-1}$. It is important to mention that the MIC-DV uses low-cost and environmentally friendly materials and instrumentation. Moreover, the sample preparation time for MIC-DV method was shorter than other methods, since sample combustion was achieved in less than 30 s in a rotor containing 5 positions. Last, but not least, the MIC-DV method is based on the single vessel principle, using the same vessel from the sample preparation up to quantification, avoiding the use of additional vessels for dilution and reducing the risk of contamination by excessive handling.

Keywords: Sulfur. Sample preparation. Mineral coal. MIC-DV. ICP-OES.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições operacionais do instrumento de ICP-OES	24
Tabela 2 – Teor de umidade e cinzas para os carvões A, B, C e D. Os resultados estão expressos em % \pm desvio padrão, n = 3	31
Tabela 3 – Concentrações de enxofre nos carvões após determinação por MULTI EA 500. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) representam média \pm desvio padrão, n = 3	32
Tabela 4 – Valores de concentração para enxofre nos carvões após MAD e com a avaliação de diferentes aditivos para MIC, valores comparados com DSS-EA. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de enxofre por ICP-OES representam média \pm desvio padrão, n = 3.....	33
Tabela 5 – Concentração de enxofre nos carvões após MIC, MAD, MULTI EA 500 e MIC-DV. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de enxofre por ICP-OES representam média \pm desvio padrão, n = 5 para MIC-DV e n = 3 para os demais	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema MIC-DV pressurizado	29
Figura 2 – Avaliação da massa de amostra (5 a 30 mg) na MIC-DV. Condições: 5 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , 40 µg L ⁻¹ de NH ₄ NO ₃ 10 mol L ⁻¹ , sistema purgado com oxigênio com vazão de 4 L min ⁻¹ durante 60 s e determinação de enxofre por ICP-OES. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 3	34
Figura 3 – Avaliação da pressurização (1,0, 1,4 e 1,8 bar) do sistema de MIC-DV. Condições de solução absorvedora de 5 mL de HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ , 40 µg L ⁻¹ de NH ₄ NO ₃ 10 mol L ⁻¹ , sistema pressurizado por 60 s. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 5	36
Figura 4 – Concordância de enxofre no carvão C após MIC-DV. Condições: massa de 15 mg, sistema pressurizado a 1,4 bar por 60 s, concentrações variando de 1,0, a 14,4 mol L ⁻¹ . Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 5	37
Figura 5 – Concordância de enxofre no carvão C após MIC-DV. Condições: massa de 15 mg, solução absorvedora 3,0 mol L ⁻¹ , sistema pressurizado a 1,4 bar por 60 s, volumes variando entre 2,5 a 12,5 mL. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 5.....	38
Tabela 6 – Avaliação das características da química verde dos métodos desenvolvidos neste trabalho, utilizando a métrica verde <i>AGREEnness calculator</i> . Sendo A) MULTI EA 500; B) MAD; C) MIC e D) MIC-DV.....	41

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CRM	Material de referência certificado, do inglês, <i>certified reference materials</i>
DSS-EA	Analisador elementar com amostragem direta de sólidos, do inglês, <i>direct solid sampling elemental analyzer</i>
IC	Cromatografia de íons, do inglês, <i>ion chromatography</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
MAD	Decomposição assistida por micro-ondas, do inglês, <i>microwave-assisted digestion</i>
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, <i>microwave-induced combustion</i>
MIC-DV	Combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis, do inglês, <i>microwave-induced combustion in disposable vessels</i>
PP	Polipropileno, do inglês, <i>polypropylene</i>
rpm	Rotações por minuto, do inglês, <i>rotations per minute</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	CARVÃO MINERAL.....	15
2.1.1	Origem e utilização do carvão mineral	15
2.1.2	Problemas ambientais associados à queima do carvão	17
2.2	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	17
2.2.1	Decomposição por via úmida	17
2.2.2	Métodos de combustão	18
2.3	TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	INSTRUMENTAÇÃO	23
3.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	24
3.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS.....	24
3.4	AMOSTRAS.....	25
3.5	REAGENTES.....	25
3.6	DESCONTAMINAÇÃO DO DISCO DE PAPEL.....	26
3.7	DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	26
3.8	COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS.....	27
3.9	DETERMINAÇÃO DE S POR ANALISADOR ELEMENTAR	27
3.10	COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS EM FRASCOS DESCARTÁVEIS.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	TEOR DE UMIDADE E CINZAS.....	31
4.2	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE S POR ICP-OES.....	32
4.3	OTIMIZAÇÃO DA MIC-DV	34
4.3.1	Avaliação da massa de amostra na MIC-DV (sistema purgado)	34
4.3.2	Avaliação massa de amostra e da pressão interna na MIC-DV (sistema pressurizado)	35
4.3.3	Avaliação da solução absorvedora	37
4.3.4	Avaliação do iniciador de combustão	39
4.3.5	Desempenho e aplicação do método MIC-DV	39

5	CONCLUSÕES.....	42
	REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

O carvão é constituído por misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos, apresentando carbono, hidrogênio e oxigênio como constituintes majoritários. Além de enxofre e nitrogênio em menor concentração. Os componentes inorgânicos correspondem a uma gama de compostos que estão diretamente relacionados com o teor de cinzas. No caso especial do enxofre encontrado em carvões minerais, sua principal forma é sulfeto de ferro, também conhecido como pirita (REDDY, 2014).

O carvão mineral é usado como fonte de energia não renovável em todo planeta. Além disso, seu consumo tende a crescer conforme a demanda por energia acompanha o crescimento populacional. Porém, as termelétricas que utilizam a combustão do carvão podem gerar problemas ambientais e potenciais tóxicos, devido a emissão de SO₂, NO_x, CO₂ e Hg (Balat, 2007). Adicionalmente, o próprio processo de mineração de carvão pode gerar grandes impactos ambientais, interferindo na qualidade das águas subterrâneas ou, por vezes, impactando nos fluxos dos rios (Gopinathan *et al.*, 2023).

Como o carvão possui constituintes orgânicos e inorgânicos (como os silicatos, sulfetos, carbonatos, óxidos, entre outros) em sua matriz, o conhecimento destes aspectos pode permitir monitorar e reduzir a emissão de poluentes. Ação esta que é de suma importância no controle do seu impacto ambiental (Oliz *et al.*, 2016).

No caso do enxofre, por exemplo, evidências sugerem que sua variação em carvões está diretamente relacionada às condições ambientais dos depósitos de carvão. Na maioria dos casos, carvões com baixa concentração de enxofre são formados em ambientes fluviais, enquanto alta concentração ocorre quando há alta exposição à água do mar. Por seu relevante dano ao meio ambiente, é muito importante o controle dos níveis de enxofre presentes nos carvões minerais utilizados em larga escala, (como é o caso das termelétricas) e esse controle é fundamental para iniciativas verdes (Chou, 2012).

Nas últimas décadas, diversos métodos de preparo de amostras têm sido propostos e consolidados, com destaque a decomposição assistida por micro-ondas (MAD). A MAD tem como principais vantagens a redução do tempo de

reação e, quando o sistema for fechado, reduzida perda de analitos por volatilização e menor possibilidade de contaminação (Flores *et al.*, 2008).

Um outro método de preparo de amostras para subsequente determinação elementar em carvão mineral é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Este tipo de método possui algumas vantagens sobre métodos convencionais de preparo, como o relativo curto tempo de reação, o baixo risco de contaminação, o baixo teor de carbono na solução e a possibilidade de utilizar soluções absorvedoras diluídas compatíveis com muitas técnicas de determinação (Flores *et al.*, 2008). Vale destacar que o menor risco de contaminação ocorre principalmente pelo uso do oxigênio como principal reagente, assim como por ser operado, em sua grande maioria, em sistemas fechados (Krug, 2016).

Esses métodos de preparo de amostras têm como principal função gerar uma solução compatível com os equipamentos de medição e garantir a transferência quantitativa dos analitos para o digerido. Ao combinar métodos de preparo de amostras baseadas em reações de combustão com o uso de ácidos diluídos, obtêm-se uma forma eficiente de converter os analitos para obtenção da solução utilizada para medição. Em geral, a diluição da amostra em soluções ácidas é reservada para metais, enquanto soluções alcalinas são aplicadas para não metais (principalmente halogênios) (Barin *et al.*, 2019).

Como técnicas para a determinação de enxofre total, podem ser destacadas a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a cromatografia de íons (IC), sendo nesta última a determinação feita na forma de SO_4^{2-} (Nunes *et al.*, 2015).

A técnica de ICP-OES oferece algumas vantagens para a determinação de enxofre como boa precisão e exatidão, com bons limites de detecção, especialmente em espectrômetros com sistema óptico purgado ou selado, além de ter capacidade de determinação multielementar. (Douvris *et al.*, 2023) A técnica de IC pode ser utilizada para determinação de estruturas mais complexas nas amostras, ou adaptada para novas formas de detecção dos elementos, como por exemplo para análises ambientais, assim, seu uso também configura uma ferramenta poderosa de análise (Michalski, 2016).

Recentemente, como método alternativo, foi desenvolvida a combustão iniciada por micro-ondas em frascos descartáveis (MIC-DV), a qual ampliou as

perspectivas para o preparo de amostras. A MIC-DV fundamenta-se no uso de menor quantidade de reagentes, baixa pressão de oxigênio e é executada em sistema fechado e com muitos componentes descartáveis e de baixo custo operacional e de aquisição. Dessa forma, este trabalho propõe, de forma inédita, o desenvolvimento de um método de preparo de amostras empregando a MIC-DV para decomposição de carvão mineral e posterior determinação de enxofre por ICP-OES.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO MINERAL

2.1.1 Origem e utilização do carvão mineral

O carvão tem por origem processos geoquímicos que combinam diversos fatores, sendo um deles a decomposição de plantas que, conseqüentemente, se transforma em turfa. A turfa se acumula ao longo dos anos, formando camadas que sofrem alterações químicas e físicas, processo chamado de coalificação. A combinação da passagem de tempo, altas temperaturas, pressões e decomposições bacterianas cria condições favoráveis para a formação de diversos tipos de carvões, tais como, antracito, betuminoso, sub-betuminoso e linhito (Reddy, 2013).

A definição mais simples do carvão é se se trata de uma rocha orgânica, mas também pode ser definido como uma substância mineral marrom ou preta combustível composta por material vegetal carbonizado (Speight, 2015). Essa definição evidencia o fato de que carvões minerais são utilizados como fonte de geração de energia e calor devido ao elevado teor de carbono neles contidos. Além disso, as indústrias de fabricação de aço, cimento e produção de combustíveis líquidos também apresentam significativo uso de carvão. Vale ressaltar que vários subprodutos podem ser utilizados, como o alcatrão refinado proveniente da hulha, o qual é usado na fabricação de diversos produtos químicos (Reddy, 2013).

Cada um dos tipos de carvão possui designações específicas. Linhito é utilizado exclusivamente como combustível para geração de energia. Carvão sub-betuminoso tem propriedades que variam entre linhito e betuminoso, o que resulta no uso para geração de energia elétrica a vapor. O carvão betuminoso é utilizado em sua maioria para geração de calor e energia em processos de manufatura. Antracitos, por sua vez, tem alta concentração de carbono, mas o tempo para acender uma chama é maior, enquanto que a duração desta é curta (Speight, 2015).

Além do carbono como matéria orgânica, o carvão mineral também é composto basicamente por hidrogênio e oxigênio, além de uma pequena quantidade de enxofre (entre 0,5 e 1,0%). Essas características somam-se à parte inorgânica da composição do carvão, a qual possui composição química bastante diversificada, com destaque

para a presença de quartzo, mica, clorita, carbonatos, sulfetos, cloretos minerais, além de compostos como óxidos de alumínio e de silício. Dos componentes minerais, os mais importantes a serem estudados são os compostos de enxofre, pois a sua quantidade atribui o valor comercial do produto, além de estar diretamente relacionada com problemas ambientais (Pajares; Díez, 2005).

O enxofre presente no carvão pode ser orgânico ou inorgânico (Speight, 2015). No caso do enxofre orgânico, sua presença pode ser classificada em três categorias principais: tióis, sulfetos e dissulfetos, ou tiofenos e derivados (Chou, 2012). Por outro lado, a ocorrência de enxofre inorgânico frequentemente é encontrada na forma de pirita (FeS). Isso ocorre porque o enxofre pode ser tanto oriundo de proteínas e aminoácidos que o continham nas fases iniciais de formação do carvão, quanto pelo resultado da ação do H₂S e da pirita, pois eles são capazes de reagir com os precursores do carvão para produzir enxofre (Speight, 2015).

A determinação de enxofre em combustíveis fósseis é importante porque, entre outras questões, seu alto teor no carvão mineral reduz o custo-benefício do carvão. Outro aspecto a ser considerado quanto ao enxofre é a questão ambiental, pois pode formar, durante a mineração, uma água ácida que gera danos ao ecossistema local, caso não seja tratada. Além disso, os gases emitidos na combustão do carvão contendo alto teor de enxofre podem se combinar com gases da atmosfera, criando chuva ácida (Speight, 2015).

É possível, no entanto, evitar o uso desse tipo carvão (com alto teor de enxofre). Afinal, trata-se de um recurso altamente heterogêneo, cuja composição varia em qualidade e quantidade, a depender da região onde ele é extraído. De forma geral, o carvão está associado a minerais formadores de cinzas e componentes químicos presentes, incluindo areia, rocha, enxofre e oligoelementos. Alguns materiais são misturados através das camadas de carvão, principalmente enxofre orgânico, nitrogênio e alguns minerais que são ligados organicamente no carvão e outros no processo de mineração. Vale ressaltar que essas impurezas afetam as propriedades do carvão e o processo de combustão, incluindo gases de emissão e subprodutos (Reddy, 2013).

2.1.2 Problemas ambientais associados à queima do carvão

Na atmosfera, estão presentes várias espécies de enxofre decorrentes de diversas fontes de contaminação, que podem ser naturais ou antropogênicas, sendo estas últimas principalmente relacionadas à queima de carvão. A chuva ácida resulta principalmente da oxidação de dióxido de enxofre e de óxidos de nitrogênio, que são os principais contribuintes para a acidez, através da formação de H_2SO_4 e HNO_3 (Singh *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2016). Quando o carvão é extraído, o enxofre presente nele e nas rochas é exposto ao ar e à água. As reações químicas resultantes produzem H_2SO_4 , causando descoloração dos leitos dos rios com manchas amarelas e alaranjadas. De maneira semelhante, ao ser queimado, o enxofre emitido juntamente com os gases de combustão pode se combinar com a água da atmosfera para produzir precipitação ácida (Pajares; Diez, 2005; Speight, 2015).

2.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Muitas técnicas analíticas utilizadas para determinação elementar necessitam que as amostras estejam em solução para que sejam introduzidas nos instrumentos de medição. Para converter essas amostras em soluções compatíveis com as técnicas de quantificação, elas precisam passar por uma etapa prévia de preparo (Krug, 2016).

Os métodos de preparo de amostras podem ser classificados de forma genérica como decomposição (via úmida ou via seca) e reações de combustão, entre outras subdivisões. Estas podem ser executadas com aquecimento convencional ou por irradiação micro-ondas (Barin *et al.*, 2019).

2.2.1 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é utilizada para converter sólidos em soluções para posterior determinação de analitos em matrizes orgânicas ou inorgânicas. Em geral, esses métodos podem ser aplicados empregando sistemas fechados ou abertos (Krug, 2016).

A decomposição realizada em sistema aberto permite usar elevada massa de amostra, podendo ser de até 20 g (Krug, 2016). Também é possível empregar

diferentes tipos de ácidos ou misturas destes, de acordo com as características do analito e temperatura de ebulição atingida pelo ácido. Este tipo de método possui algumas limitações, entre elas a possibilidade de perda de analito por volatilização e o risco de contaminação durante a decomposição. Quando os sistemas fechados são empregados, a temperatura e pressão do sistema podem ser elevadas, aumentando assim a eficiência de decomposição (Krug, 2016).

Dentre as possibilidades de decomposição por via úmida, a MAD ainda é considerada o estado da arte para o preparo de amostras e posterior determinação elementar, pois minimiza o tempo de reação, diminui os riscos de contaminação e garante a eficiência de decomposição (Mesko *et al.*, 2006). De maneira geral, a MAD pode ser aplicada em sistema de baixa, média e alta pressão (40 a 199 bar), sendo esses dois últimos os preferidos, pois garantem maior eficiência de decomposição. Como forma de exemplificação, nos sistemas de MAD de alta pressão, os frascos com as amostras são introduzidos em uma câmara única de reação, a qual é abastecida com uma solução levemente ácida, fechada e pressurizada com 40 bar de Ar ou N₂. Posteriormente, o sistema é irradiado com micro-ondas, podendo atingir pressões e temperaturas, de acordo com o fabricante, de até 199 bar e 300 °C, respectivamente (Muller *et al.*, 2014; Muller *et al.*, 2016).

2.2.2 Métodos de combustão

De maneira geral, as reações de combustão envolvem compostos com características combustíveis e oxidantes, gerando calor e convertendo à mais simples, tanto do analito quanto da matriz (Barin *et al.*, 2019). Os métodos de preparo de amostras baseados em combustão possuem uma gama de vantagens, como a utilização de oxigênio como principal reagente, o qual apresenta contaminação desprezível, permite reduzir o uso de ácidos concentrados, entre outras (Barin *et al.*, 2014).

Os métodos de combustão podem acontecer de duas formas espontânea ou não espontânea, onde a não espontânea pode ser por radiação infravermelho ou por radiação micro-ondas. A combustão pode ser realizada em sistemas abertos ou fechados, onde destacam-se forno do tipo mufla, tubo de combustão, frasco de

Schöniger, bomba de combustão, MIC e MIC-DV. (Barin *et al.*, 2014; Duarte *et al.*, 2020). Devido a aderência ao trabalho, serão descritos apenas os métodos de MIC e MIC-DV.

2.2.2.1 Combustão iniciada por micro-ondas

A utilização de radiação micro-ondas em sistemas fechados para o preparo de amostras tem se consolidado como um processo rápido, eficiente e seguro. O uso de frascos fechados minimiza a possibilidade de contaminação e ainda reduz a quantidade de reagentes necessários para converter as amostras em soluções compatíveis com as técnicas de determinação (Flores *et al.*, 2004). A MIC preconiza o uso de soluções absorvedoras para reter os analitos liberados durante e após a combustão. A solução absorvedora pode ser constituída por ácidos concentrados ou diluídos, por soluções alcalinas ou até mesmo água, dependendo das características dos analitos (Barin *et al.*, 2014).

A MIC é um método confiável para o preparo de amostras de difícil decomposição com teor elevado de carbono, especialmente quando aplicado para a determinação de enxofre em matrizes diversas (Christopher; Vetter, 2016). A MIC pode ser utilizada como método de preparo de amostras para posterior determinação de enxofre, alguns estudos mostram a possibilidade de aplicação para a determinação de enxofre em coque de petróleo e posterior determinação por ICP-OES, assim como a determinação de enxofre em cabelo (Mello *et al.*, 2008; Mesko *et al.*, 2019). As características intrínsecas da MIC proporcionam, entre outros aspectos, baixos níveis de carbono residual nos digeridos e a conseqüente redução de interferências (Flores *et al.*, 2007).

O sistema de MIC consiste na utilização de um suporte de quartzo, no qual a amostra é posicionada no formato de comprimido (apesar de formas alternativas de acondicionamento poderem ser usadas), sobre um disco de papel filtro umedecido com NH_4NO_3 como um iniciador de combustão. Este suporte é introduzido em um frasco de quartzo que contém uma solução absorvedora adequada, seguido do fechamento e pressurização do sistema com oxigênio (Barin *et al.*, 2014; Flores *et al.*, 2004). Cabe destacar que, pode ser aplicada uma etapa de refluxo após a reação de

combustão para lavar as paredes do frasco e do suporte de quartzo, melhorando, desse modo, a absorção dos analitos (Flores *et al.*, 2008).

O método de MIC tem como principal aplicabilidade a decomposição de matrizes orgânicas. Porém, há relatos do uso da MIC para decomposição de matrizes majoritariamente inorgânicas (Flores *et al.*, 2008; Picoloto *et al.*, 2013). Entretanto, para este tipo de aplicação é imprescindível o uso de auxiliares de combustão, como a celulose microcristalina (Pereira *et al.*, 2017).

2.2.2.2 Preparo de amostras por MIC-DV

Os métodos de combustão têm sido bastante difundidos na comunidade acadêmica e científica. Vale lembrar, que estes métodos possuem alto custo relativo e necessidade de equipamentos específicos que, muitas vezes, não estão disponíveis em todos os laboratórios. Desta forma, a MIC-DV foi desenvolvida recentemente como uma alternativa aos métodos bem estabelecidos na literatura, como a MAD e a MIC (Duarte *et al.*, 2020; Mandlate *et al.*, 2023; Waechter *et al.*, 2021).

A MIC-DV consiste na combustão de amostras em frascos descartáveis, utilizando radiação micro-ondas. O sistema é composto por um suporte de quartzo que é inserido dentro de um frasco descartável de polipropileno (PP) que contém uma solução adequada para absorção dos analitos após a combustão. Em seguida, o suporte contendo a amostra é inserido em um rotor de alumínio posicionado na cavidade de um forno de micro-ondas doméstico. Em seguida, é aplicada radiação micro-ondas e a combustão ocorre em poucos segundos e os analitos são retidos na solução absorvedora.

A primeira aplicação da MIC-DV, como prova de conceito, foi desenvolvida para a determinação de Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr e Zn em amostras botânicas por ICP-OES (Duarte *et al.*, 2020). O método de MIC-DV também foi desenvolvido e aplicado para determinação de halogênios em sangue por ICP-MS (Waechter *et al.*, 2021). Mais recentemente, a MIC-DV também foi aplicada para a determinação de Cl e S em petróleos por ICP-OES. Também em uma recente aplicação foi usado eletrodo íon-seletivo e IC para a determinação de F em sementes de oleaginosas e leguminosas (Crestani *et al.*, 2023), assim como para a determinação de S em carvão mineral

(Gomes *et al.*, 2023), o qual é resultado desta dissertação. Vale ressaltar que, apesar das poucas aplicações até o momento, a MIC-DV tem grande potencial de aplicação, sendo que estão sendo desenvolvidos trabalhos para determinação elementar em amostras biológicas, alimentos, nanotubos de carbono, entre outras.

Dessa maneira, o método proposto se tornou atrativo e de baixo custo, ainda se mostrou bastante adequado, segundo métricas da química analítica verde, usando poucas quantidades de reagentes e reagentes mais diluídos. O método possui alta frequência analítica, utiliza oxigênio como reagente e possui baixo risco de contaminação. Em relação às desvantagens, vale ressaltar principalmente o uso de pequenas massas de amostras (geralmente inferior a 50 mg), podendo afetar a precisão e exatidão do método (Duarte *et al.*, 2020). Entretanto, com um bom procedimento prévio de moagem, a baixa massa de amostra não tem sido um problema significativo (Mandlate *et al.*, 2023; Waechter *et al.*, 2021).

2.3 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

O método oficial (ASTM D3177, 200) para determinação de enxofre total em amostras de carvão mineral consiste em dissolver o enxofre presente em água depois de precipitar em uma solução de BaSO₄ e detecção por análise colorimétrica. A utilização da ASTM é uma das diversas possibilidades de caminhos para avaliar a presença de enxofre de forma eficaz. No caso da ASTM 5453-006, é possível realizar o resultado com alta precisão e confiabilidade, sem que ocorra o efeito matriz (Saleh, 2020). Muitos trabalhos na literatura utilizam outras técnicas além das preconizadas nas ASTMs, como técnicas instrumentais para a determinação de enxofre, uma delas é a técnica de determinação de ICP-OES, com aplicações diversas, sendo uma delas a determinação de enxofre em coque de petróleo e petróleo, em muitos casos empregando a MIC como método de preparo de amostras (Mandlate *et al.*, 2023; Mello *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2015).

Também são utilizadas técnicas como fluorescência no ultravioleta, DSS-EA ou ainda por IC, tendo como aplicação a determinação de enxofre em carvão mineral utilizando as técnicas anteriormente citadas (Corazza *et al.*, 2016). Para essa determinação é muito importante levar em consideração que a escolha da técnica ideal para determinação dos analitos deve ser aquela que atinge diversas matrizes de

espécies e elementos de interesse. Para isso, é muito importante ter conhecimento tanto sobre as características e comportamento das amostras, quanto do problema analítico a ser resolvido. Bem como as diversas formas de preparo para análise (Krug, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os métodos de preparo de amostras utilizados para neste trabalho foram MIC, MAD e MIC-DV e para a determinação de enxofre nos digeridos foi utilizada a técnica de ICP-OES. Para a MIC e MAD, foi utilizado um forno de micro-ondas (modelo Multiwave PRO, Anton Paar, Áustria), equipado com um rotor de capacidade máxima para até 8 frascos de quartzo de 80 mL. Para a MIC, foi utilizado o mesmo forno de micro-ondas e frascos da MAD, além de suportes de quartzo (PN 16427, Anton Paar), onde são acondicionadas as amostras e estes são posicionados no interior dos frascos.

Para o sistema de MIC-DV, foi utilizado um forno micro-ondas doméstico (BMK38LQBNA, 700 W, Brastemp, Brasil), no qual é inserido um rotor metálico, com capacidade para 5 frascos. As amostras foram decompostas em frascos descartáveis de PP (Sarstedt, Alemanha) de 50 mL com base cônica. Os suportes de quartzo foram confeccionados no Centro de Estudos em Petróleo (CEPETRO) da UFSM.

A concentração de enxofre também foi determinada em um analisador elementar (modelo MULTI EA 500, Analytik Jena AG, Alemanha), com módulo para introdução de amostras líquidas e sólidas (modelo MMS 5000/autoX 112). É importante salientar que este instrumento não requer qualquer tipo de preparo da amostra, sendo que as amostras foram analisadas na forma sólida, sendo executada moagem e secagem para tal.

A determinação de enxofre nos digeridos foi feita em um instrumento de ICP-OES (modelo Ciros CCD, Spectro Analytical, Alemanha), equipado com nebulizador pneumático do tipo *cross-flow* (Spectro Analytical Instruments), câmara de nebulização de duplo passo (Spectro Analytical Instruments) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália). Na Tabela 1 estão mostradas as condições operacionais para a determinação de enxofre por ICP-OES.

Tabela 1 – Condições operacionais do instrumento de ICP-OES

Parâmetro	Condição
Potência de gerador de radiofrequência	1400 W
Vazão de argônio principal	15 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do argônio do nebulizador	0,2 L min ⁻¹
Comprimentos de onda monitorados	180,731 e 182,034 nm

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

A pesagem das amostras foi feita em uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Brasil), com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g.

Para a descontaminação do papel filtro foi utilizado um banho ultrassônico (modelo P120H 330 W, Elmasonic, Alemanha).

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Para a determinação do teor de umidade, foram pesados cerca de 1,5 g de carvão em cadinhos de porcelana e deixados em estufa a 105 °C por 1 h. Em seguida, os cadinhos foram pesados em balança analítica e secos até a massa constante. (ISO 18134-3-A, 2015).

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

Para a determinação do teor de cinzas, foram pesados cerca de 1,5 g de carvão seco e transferidos para cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram inseridos em um forno mufla e aplicado um programa de aquecimento com uma rampa inicial de 60 min até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 750 °C com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e permanência por 195 min. A determinação de cinzas foi feita através de pesagem do cadinho por diferença antes e após o procedimento (n = 3) (ASTM D 3174-12, 2002).

3.4 AMOSTRAS

Foram obtidas amostras de carvão mineral a partir de doações de mineradoras dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Foram obtidas quatro amostras, para as quais foram atribuídas as letras A, B, C e D. Após o recebimento, as amostras foram acondicionadas em local seco, em temperatura ambiente (25 °C) e ao abrigo da luz.

As amostras foram maceradas em gral de porcelana, peneiradas a 345 µm, e posteriormente, secas a 80 °C em estufa por 1 h. Ao fim deste processo, elas foram acondicionadas em dessecadores e, após resfriamento, armazenadas em frascos de PP.

Para avaliação da exatidão, foi utilizado um material de referência certificado (CRM) de carvão (SARM 19, SA Bureau of Standards, Mintek, África do Sul)

3.5 REAGENTES

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram todos de grau analítico ou superior. Foi usada água ultrapura, a qual foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, em seguida, foi purificada em sistema Milli-Q (Millipore, EUA), apresentando resistividade superior a 18,2 MΩ cm. O HNO₃ P.A. (Merck, Alemanha) foi destilado em sistema de subebulição (duoPUR, Milestone, Itália). Também foi usado HF P.A. (Sigma-Aldrich, Brasil), NH₄Cl (Synth, Brasil), celulose microcristalina (Sigma-Aldrich, Brasil) e uma solução de NH₄NO₃, a qual foi preparada a partir de reagente sólido (Merck).

Para a preparação dos comprimidos, foi utilizada uma prensa em aço (anual Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra) com punção de 13 mm de diâmetro.

As soluções de referência utilizadas para determinação de enxofre por ICP-OES foram preparadas a partir de solução monoelementar de enxofre (Na₂SO₄, 1000 mg L⁻¹ em HNO₃ 5%, Merck), com concentração entre 0,25 e 10 mg L⁻¹ em HNO₃ 5%.

Para as decomposições por MIC e MIC-DV, foram utilizadas soluções de NH₄NO₃ 6 e 10 mol L⁻¹ como iniciador de combustão, respectivamente, preparado a partir da dissolução do reagente sólido (Merck) em água ultrapura. Também foi usado

papel filtro quantitativo (Quanty, 9 cm, 80 g m⁻², teor de cinza inferior a 0,00005 g) como auxiliar e para acondicionamento do comprimido da amostra.

Para as medições empregando a técnica de ICP-OES, foi usado argônio (99,998%, White Martins, Brasil). A pressurização dos sistemas de MIC e MIC-DV foi feita com oxigênio (99,6% de pureza, White Martins).

3.6 DESCONTAMINAÇÃO DO DISCO DE PAPEL FILTRO

O papel filtro foi descontaminado em HNO₃ 30% (v/v), seguido de banho de ultrassom por 30 min e lavagem com água ultrapura. Este procedimento foi repetido duas vezes. Após a descontaminação com HNO₃, foi feito o mesmo procedimento utilizando água ultrapura com o mesmo tempo em banho de ultrassom. Por fim, os papéis foram secos em capela de fluxo laminar e armazenados em frascos novos de PP.

3.7 DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

O preparo das amostras por MAD foi adaptado da ISO 16907-A. Foram pesados cerca de 250 mg (n = 3), seguido da adição de 5,5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ e 1,0 mL de HF concentrado. O programa consistiu do aquecimento a 190 °C por 15 min e 180 °C por mais 20 min. Após a decomposição, foram adicionados 5,0 mL de H₃BO₃ 8% (m/v) aos digeridos, seguido de aquecimento a 150 °C por 15 min no mesmo sistema de decomposição. Após cada ciclo de decomposição, os frascos foram descontaminados usando 6 mL de HNO₃ P.A. e aplicado um programa de aquecimento com rampa de 10 min até 250 °C, permanecendo nesta temperatura por 15 min, seguido de uma etapa de resfriamento até atingir 65 °C.

3.8 COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS

Para a decomposição de carvão por MIC, foram pesados cerca de 250 mg de amostra, transformados em comprimidos utilizando uma prensa, com aplicação de 2 ton por 1 min. Para avaliar alguns fatores que podem afetar no desempenho da MIC, especialmente quanto à volatilidade do enxofre, a amostra C também foi comprimida com a adição de 300 mg de celulose microcristalina ou com 300 mg de NH_4Cl .

Após a preparação dos comprimidos, eles foram transferidos para suportes de quartzo contendo discos de papel filtro umedecidos com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Os suportes foram transferidos para frascos de quartzo contendo 6 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , fixados no rotor e, em seguida, foram pressurizados com 20 bar de oxigênio. O programa de irradiação para a MIC consistiu em 5 min a 1400 W (combustão e refluxo), seguido de 20 min a 0 W (resfriamento). Após a decomposição, os digeridos foram transferidos para frascos de PP e avolumados a 25 mL.

Para descontaminação do sistema de MIC, foram usados 6 mL de HNO_3 P.A. Em seguida, foi aplicado um programa de irradiação de 900 W por 10 min, seguido de resfriamento por 20 min a 0 W. Após o resfriamento, os resíduos provenientes da descontaminação foram descartados e os suportes e frascos foram lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.

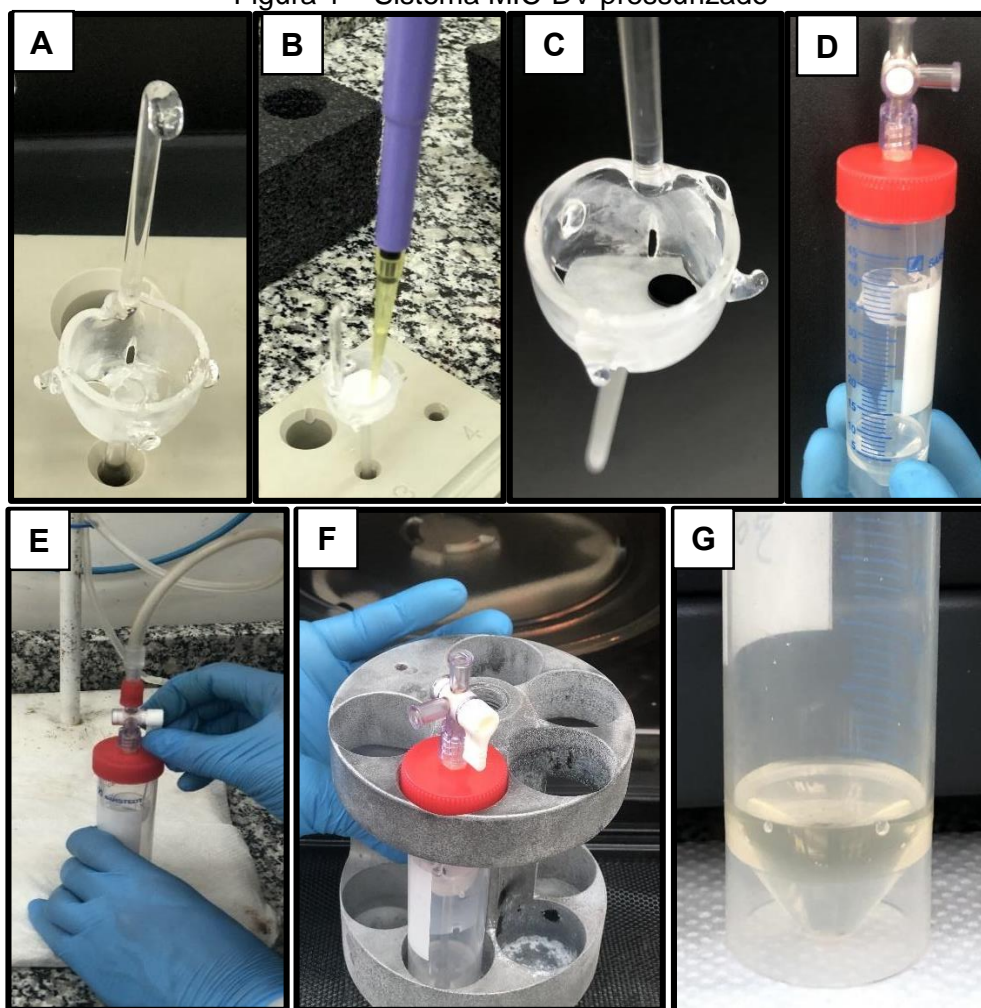
3.9 DETERMINAÇÃO DE S POR ANALISADOR ELEMENTAR

A concentração de enxofre também foi determinada empregando um analisador elementar com amostragem direta de sólidos (DSS-EA), utilizando a norma ASTM D 5453-006. Cabe destacar, que foi feita uma adaptação na norma devido à alta concentração de enxofre nas amostras. A adaptação consistiu na adição de celulose microcristalina como forma de diluição (m/m) da amostra, para que as concentrações fossem mantidas na faixa linear de calibração do equipamento. Esta diluição foi de 50 vezes, correspondendo a, exatamente, cerca de 0,1 g de carvão e 5 g de celulose, sendo usados 10 mg desta mistura para a determinação de enxofre pelo DSS-EA.

3.10 COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS EM FRASCOS DESCARTÁVEIS

Para a decomposição por MIC-DV, foram pesadas cerca de 15 mg de amostra, transformadas em comprimidos utilizando uma prensa, com aplicação de 2 ton por 1 min. Após a preparação, os comprimidos foram transferidos para suportes de quartzo contendo discos de papel filtro umedecidos com 40 μL de NH_4NO_3 10 mol L^{-1} . Os suportes foram transferidos para frascos de PP contendo 7,5 mL de HNO_3 14,4 mol L^{-1} , fixados no rotor e, em seguida, foram pressurizados com 1,4 bar de oxigênio, seguido de irradiação micro-ondas por 30 s em potência máxima. Após a combustão, o sistema foi agitado manualmente por cerca de 60 s e foi feita a retirada do suporte de quartzo. Cabe destacar que não foi necessário ajustar o volume dos digeridos após a MIC-DV, uma vez que o volume final foi mantido constante e os digeridos estavam prontos para a determinação de enxofre por ICP-OES. O procedimento completo da MIC-DV está mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Sistema MIC-DV pressurizado



Legenda: A) suporte de quartzo; B) adição de 40 μL de NH_4NO_3 como iniciador de combustão ao papel filtro; C) suporte de quartzo com papel filtro e comprimido de carvão; D) frasco contendo suporte de quartzo e solução absorvedora E) pressurização com oxigênio; F) rotor de alumínio com frasco de PP contendo suporte de quartzo, papel filtro e amostra, G) aspecto do digerido da MIC-DV após agitação manual.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como esta foi a primeira aplicação da MIC-DV para amostras de carvão, foram avaliados parâmetros do sistema como: *i*) massa da amostra (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg); *ii*) volume de solução absorvedora (2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 mL); *iii*) tipo (H₂O e HNO₃) e concentração de HNO₃ como solução absorvedora (1, 3, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹); *iv*) pressurização do sistema com oxigênio (1,0; 1,4; 1,8 bar).

Para a descontaminação dos suportes de quartzo da MIC-DV, eles foram colocados em contato com maçarico por cerca de 60 s para retirada de todo resíduo e, posteriormente, aquecidos a 120 °C em chapa de aquecimento por 20 min em HNO₃ P.A. 50% (v/v). Em seguida, os suportes foram imersos em água ultrapura a 120 °C por 20 min. Em seguida, os frascos foram lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEOR DE UMIDADE E CINZAS

O teor de umidade dos carvões foi determinado de acordo com a ISO 18134-3-2015 e o teor de cinzas de acordo com a ASTM D 3174-12. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Teor de umidade e cinzas para os carvões A, B, C e D. Os resultados estão expressos em % \pm desvio padrão, n = 3

Amostra	Teor de umidade (%)	Teor de cinzas (%)
Carvão A	0,771 \pm 0,088	14,0 \pm 1,0
Carvão B	0,673 \pm 0,018	32,0 \pm 1,0
Carvão C	6,02 \pm 0,04	56,0 \pm 6,0
Carvão D	6,88 \pm 0,30	4,73 \pm 0,02

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Os valores do teor de umidade variaram entre 0,673 e 6,88% e estão de acordo com valores encontrados para carvões de minas da região sul do Brasil. Oliveira e Kalkreuth (2010) determinaram a umidade de amostras de carvão mineral da mina de Candiota (Rio Grande do Sul, Brasil) e encontraram valores entre 5,9 e 7,0%.

A determinação do teor de cinzas do carvão é importante para a sequência do preparo das amostras, sendo que a ISO 16907 (parte A), preconiza que na etapa de preparo amostras de carvões com teores de cinza acima de 10% devem ser usados volumes maiores de HNO₃ (cerca de 8 mL). Ainda é preconizado que no método de preparo por MAD, deve ser usado HF concentrado.

4.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

Inicialmente, foi definida a técnica de DSS-EA como método de referência, a qual é preconizada pela ASTM D 5453-006. É importante mencionar que devido às elevadas concentrações de enxofre no carvão (entre 8483 a 11036 $\mu\text{g g}^{-1}$), não foi possível a determinação direta nas amostras, pois as concentrações estavam acima da faixa linear de calibração do equipamento. Assim, foi feita uma diluição (m/m) com celulose microcristalina. Na Tabela 3 é mostrado a concentração de enxofre nas amostras analisadas.

Vale ressaltar que também foi analisado um CRM, com valor certificado para enxofre de 14200 $\mu\text{g g}^{-1}$, o qual apresentou concordância de 101%, mostrando que a determinação de enxofre por DSS-EA pode ser usada como método de referência e que possui boa exatidão. Assim, os resultados por DSS-EA foram usados como referência em todas as otimizações avaliadas para o método proposto de MIC-DV.

Tabela 3 – Concentrações de enxofre nos carvões após determinação por MULTI EA 500. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) representam média \pm desvio padrão, n = 3

Amostra	Concentração de S
Carvão A	10939 \pm 127
Carvão B	11036 \pm 236
Carvão C	8483 \pm 355
Carvão D	10770 \pm 176
SARM 19*	14298 \pm 314

* valor certificado: 14200 $\mu\text{g g}^{-1}$

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

As amostras de carvão também foram preparadas por MIC e MAD para fins de avaliar a exatidão do método, empregando 250 mg de amostra para ambos os métodos. Após a decomposição, os digeridos foram recolhidos, avolumados e foi feita a determinação de enxofre por ICP-OES. Os valores para enxofre após MAD e empregando os diferentes aditivos na MIC (apenas para a amostra C) estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de concentração para enxofre nos carvões após MAD e com a avaliação de diferentes aditivos para MIC, valores comparados com DSS-EA. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de enxofre por ICP-OES representam média \pm desvio padrão, n = 3

Amostras	MIC	MIC + celulose	MIC + NH_4Cl	MAD	MAD + HF
A	11050 \pm 341	-	-	10478 \pm 188	10334 \pm 507
B	11502 \pm 731	-	-	11422 \pm 870	10268 \pm 137
C	7715 \pm 402	7651 \pm 371	7533 \pm 15	8205 \pm 225	8098 \pm 77
D	10252 \pm 132	-	-	10402 \pm 142	14756 \pm 649

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Os valores encontrados para enxofre nos carvões A, B, C e D variaram entre 7715 e 12693 $\mu\text{g g}^{-1}$ para MIC. Além dos comprimidos feitos apenas com o carvão, também foram preparados comprimidos com celulose microcristalina e com NH_4Cl . A adição dos auxiliares foi feita apenas com o carvão C, o qual apresenta cerca de 56% de cinzas. A adição foi feita para verificar se poderia existir diferença na volatilização do enxofre, porém os valores para MIC foram similares (ANOVA, nível de confiança de 95%) e os comprimidos preparados com adição de NH_4Cl e celulose microcristalina, evidenciando que a volatilização sem o uso de aditivos foi quantitativa.

Com a adição de HF (resultados mostrados na Tabela 4) para auxiliar na solubilização dos analitos, um aspecto importante observado é que para MAD com e sem adição de HF, as concentrações de enxofre foram similares (exceto para o carvão D). É importante mencionar que existem relatos na literatura que evidenciam que não há necessidade do uso de HF na MAD para posterior determinação de enxofre (Corazza *et al.* 2016).

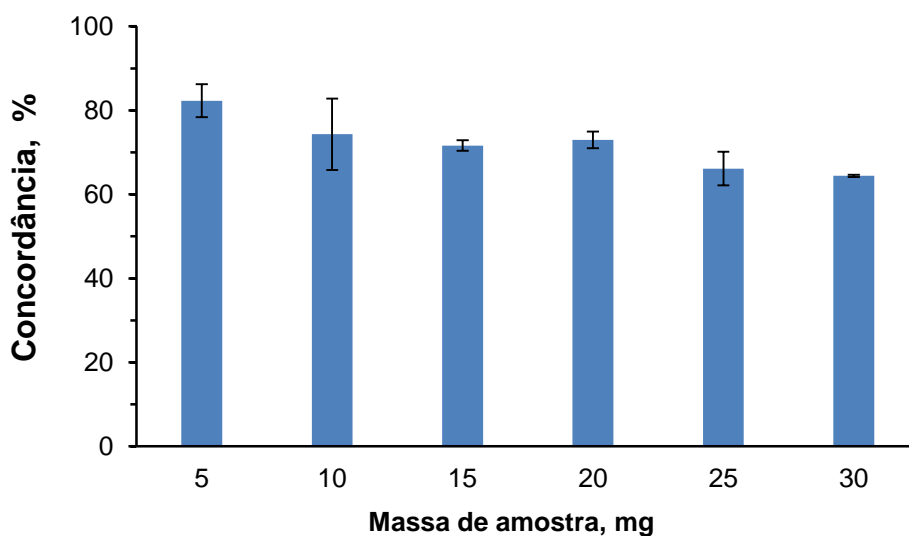
4.3 OTIMIZAÇÃO DA MIC-DV

4.3.1 Avaliação da massa de amostra na MIC-DV com sistema purgado

Para a avaliação das massas de amostras entre 5 e 30 mg foi realizada no sistema purgado com 4 L min^{-1} de oxigênio durante 60 s (Duarte *et al.*, 2020).

Na Figura 2 estão mostrados os valores concordância da MIC-DV em relação ao método de referência (DSS-EA) em função da massa de amostra. Pode-se notar que, com 5 mg, houve queima completa, não deixando resíduos visíveis no suporte de quartzo. A partir de 10 mg, devido ao alto teor de cinzas, observou-se a presença de sólidos remanescentes no suporte, atribuídos ao conteúdo de cinzas no carvão. Contudo, isso não afetou a precisão dos resultados.

Figura 2 – Avaliação da massa de amostra (5 a 30 mg) na MIC-DV. Condições: 5 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$, $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de NH_4NO_3 10 mol L^{-1} , sistema purgado com oxigênio com vazão de 4 L min^{-1} durante 60 s e determinação de enxofre por ICP-OES. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, $n = 3$



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Nesta avaliação, a massa de 5 mg obteve a maior concordância (pouco mais de 80%). Esses valores, por mais que insatisfatórios para as massas avaliadas, se aproximam de valores de concordância satisfatórios. Vale destacar, também, a importância da avaliação da massa de amostra para evitar a combustão incompleta, ou ainda danos ao frasco devido à excessiva expansão de gás. A combustão

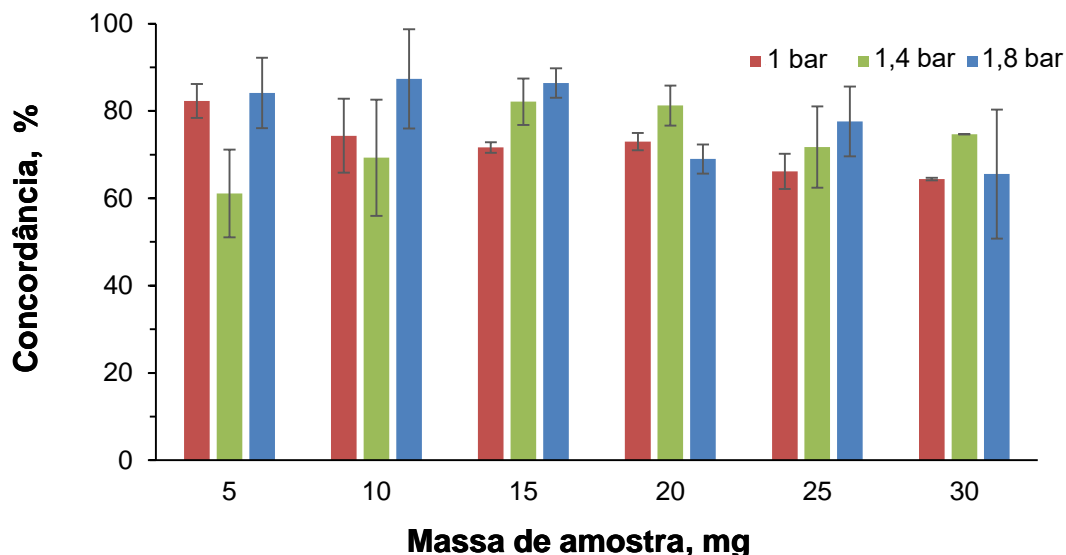
incompleta pode estar relacionada com a características de alguns compostos inorgânicos presente nas amostras (Mesko *et al.*, 2019).

Observou-se que as massas de 5 a 15 mg tiveram valores de concordância variaram entre 80 e 74% e, mesmo a massa sendo pequena (5 mg), o enxofre presente no carvão apresenta valores (cerca de 8483 $\mu\text{g g}^{-1}$), não apresentando diferença estatística significativa do método de referência DSS-EA. Além disso, também não foram percebidos problemas de homogeneidade devido às baixas quantidades de amostra, evidenciados pelos baixos valores de RSD (4,2%) para 15 mg de carvão. Dessa forma, a massa de 15 mg foi escolhida para as próximas otimizações. Como no sistema purgado as recuperações não foram superiores a 80%, foi necessário utilizar sistema pressurizado com o intuito de fornecer mais oxigênio no sistema e, conseqüentemente, melhorar a eficiência da reação de combustão.

4.3.2 Avaliação massa de amostra e da pressão interna na MIC-DV com sistema pressurizado

Os experimentos iniciais para a combustão do carvão mineral e extração do enxofre foram feitos a partir do carvão C, o qual apresenta maior teor de cinzas (56%). Foram utilizadas massas de carvão variando de 5 a 30 mg, em sistema purgado com vazão 4 L min^{-1} , HNO_3 14,4 mol L^{-1} como solução absorvedora e NH_4NO_3 a 10 mol L^{-1} como iniciador da combustão. Após avaliar as massas em sistema purgado, foi avaliado sistema pressurizado, onde as pressões avaliadas foram de 1,0; 1,4 e 1,8 bar, com variação de massa entre 5 e 30 mg. Como pode ser observado na Figura 3, a concordância para a concentração de enxofre no sistema pressurizado variou entre 64 e 82% (1,0 bar), entre 49 e 92% (1,4 bar) e entre 66 e 87% (1,8 bar).

Figura 3 – Avaliação da pressurização (1,0, 1,4 e 1,8 bar) do sistema de MIC-DV. Condições de solução absorvedora de 5 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹, 40 µg L⁻¹ de NH₄NO₃ 10 mol L⁻¹, sistema pressurizado por 60 s. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 5



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Observando aos valores encontrados para as massas variando de 5 a 30 mg e as pressões de 1,0 a 1,8 bar (os valores apresentados estão em ordem crescente de pressão), não foi observada diferença significativa (ANOVA, nível de confiança de 95%). Um fato importante que pode ser observado é que, os valores obtidos em massas iguais ou superior a 20 mg (variação de 66 a 73% de concordância) e RSDs (variando de 3,3 a 8,0%) são inferiores quando comparados aos encontrados nas massas de 5 a 15 mg (concordâncias de 82 a 87%) e RSDs (variando de 3,4 a 9,0%). Barin *et al.* (2012) afirmam que na MIC, por exemplo, a combustão em sistema fechado é eficiente para análise de diversas matrizes. Porém, uma das limitações do sistema é sua dependência da pequena massa da amostra a ser queimada quando comparado a um sistema aberto. Porém, menores massas tiveram melhores concordâncias.

No caso da MIC-DV, essa limitação também é encontrada. Ainda assim, sendo a pressão máxima suportada de até 1,8 bar para MIC-DV, com massa de 30 mg, foi possível realizar a combustão de forma segura. Comparando a variação das massas no sistema pressurizado, a concordância foi de 82% e valor de desvio padrão relativo (RSD) de 3,4% para (15 mg e 1,4 bar). Todavia, para esta condição, mesmo

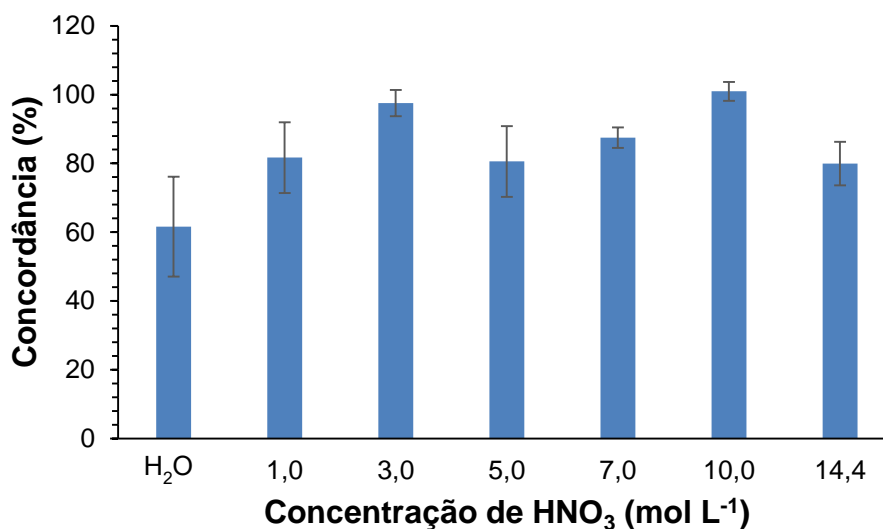
apresentando concordância menor para no sistema pressurizado, este teve o menor valor de desvio padrão relativo (inferior a 4%).

Após comparação com o método de referência (DSS-EA) a melhor condição foi 15 mg de amostra pressurizado a 1,4 bar, sendo esta condição usada para as avaliações subsequentes.

4.3.3 Avaliação da solução absorvedora

Para a avaliação da solução absorvedora, foram avaliados 5 mL de água e 5 mL de diferentes concentrações de HNO_3 (1,0, 3,0, 5,0, 7,0, 10 e 14,4 mol L^{-1}). Estas soluções foram avaliadas com sistema pressurizado a 1,4 bar e massa da amostra de 15 mg. Na Figura 4, estão mostrados os valores de concordância da avaliação da solução absorvedora.

Figura 4 – Concordância de enxofre no carvão C após MIC-DV. Condições: massa de 15 mg, sistema pressurizado a 1,4 bar por 60 s, concentrações variando de 1,0, a 14,4 mol L^{-1} . Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, n = 5



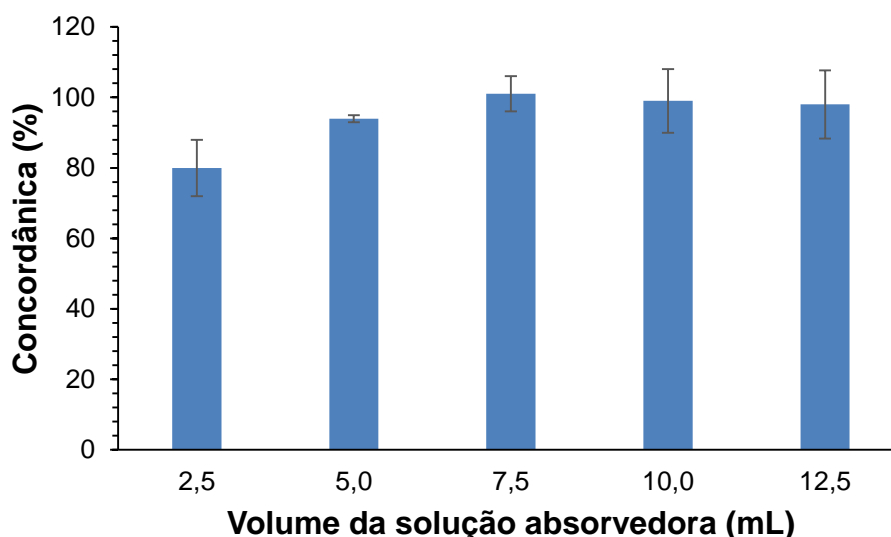
Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Na avaliação da concentração da solução absorvedora, a melhor condição foi com a concentração de 3,0 mol L^{-1} . Com esse valor de concentração de HNO_3 um fato que foi observado é que as concordâncias com diferentes concentrações da solução absorvedora variaram entre 79 e 100%. Também foi avaliado H_2O como solução absorvedora, porém as recuperações foram inferiores a 60%. Durante a combustão

do carvão, compostos de enxofre podem ser convertidos em diversos tipos de sulfetos, dos quais muitos são insolúveis em água (Reddy, 2013), fato que pode explicar as recuperações menores que 60% para água. Soluções ácidas são adequadas para técnicas baseadas em plasma podem ser utilizadas na etapa de preparo de amostras com posterior determinação de enxofre por ICP-OES utilizando HNO_3 diluído, por exemplo (Corazza *et al.* 2016). Dessa forma, foi selecionada a solução de HNO_3 3 mol L^{-1} como condição ideal para a solução absorvedora, a qual apresentou concordância de 97%, aliado ao fato de ser uma solução mais diluída e estar de acordo com princípios da química analítica verde (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020).

Outro fator importante na MIC-DV é o volume de solução absorvedora. Para o volume da solução absorvedora, foram avaliados volumes entre 2,5 e 12,5 mL da solução de HNO_3 3 mol L^{-1} . Na Figura 5 são mostradas as concordâncias em relação aos volumes da solução absorvedora.

Figura 5 – Concordância de enxofre no carvão C após MIC-DV. Condições: massa de 15 mg, solução absorvedora $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, sistema pressurizado a 1,4 bar por 60 s, volumes variando entre 2,5 a 12,5 mL. Os resultados são expressos em concordância (%) e as barras de erros representam o desvio padrão, $n = 5$



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

As concordâncias apresentadas na Figura 5 variaram de 74 a 101%, sendo a melhor condição encontrada de 7,5 mL. Para volumes menores que 7,5 mL, as concordâncias foram entre 80 e 94%. Os menores valores de concordância podem

ser justificados pelo fato de que a MIC-DV não possui uma etapa de refluxo, o sistema é miniaturizado e a agitação acontece de forma manual. Além disso, como as amostras apresentam alta concentração de enxofre, podem ser necessários volumes maiores para garantir absorção quantitativa do analito.

4.3.4 Avaliação do iniciador de combustão

O volume e concentração do NH_4NO_3 como do iniciador de combustão são parâmetros importantes na MIC-DV. Duarte *et al.* (2020) utilizaram 30 μL de solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} para queima de amostras botânicas, enquanto Waechter *et al.* (2021) utilizaram 30 μL uma solução de NH_4NO_3 10 mol L^{-1} para amostras de sangue. Em um outro trabalho, foram utilizados 40 μL de NH_4NO_3 10 mol L^{-1} (Crestani *et al.*, 2023) e estas condições foram usadas neste trabalho, apresentando concordâncias de 96% com o método de DSS-EA.

4.3.5 Desempenho e aplicação do método MIC-DV

Após o desenvolvimento do método de MIC-DV, foi feita uma comparação com os demais métodos avaliados para a determinação de enxofre em carvão mineral.

Após a otimização da MIC-DV, foram definidas condições ideais como 15 mg de amostra, 7,5 mL de HNO_3 3,0 mol L^{-1} como solução absorvedora, pressurização a 1,4 bar por 60 s e adição de 40 μL de NH_4NO_3 10 mol L^{-1} como iniciador de combustão.

Os resultados para a determinação de enxofre empregando MIC/ICP-OES, MAD/ICP-OES, DSS-EA e MIC-DV/ICP-OES estão mostrados na Tabela 6.

Os valores de MIC-DV foram comparados com MIC, MAD e DSS-EA, entre todas as amostras para fins de avaliar a exatidão do método de MIC-DV, apresentando valores de concordância entre 80 e 102% (ANOVA, nível de confiança de 95%).

Tabela 5 – Concentração de enxofre nos carvões após MIC, MAD, MULTI EA 500 e MIC-DV. Os resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de enxofre por ICP-OES representam média \pm desvio padrão, n = 5 para MIC-DV e n = 3 para os demais

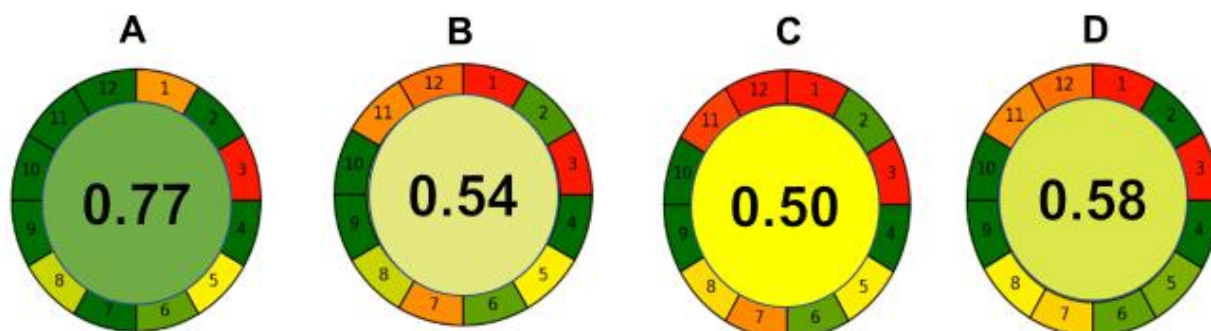
Amostra	MIC	MAD	MULTI EA 500	MIC-DV
A	11050 \pm 341	10478 \pm 188	10939 \pm 127	8815 \pm 1
B	11502 \pm 731	11422 \pm 870	11036 \pm 236	10370 \pm 12
C	7715 \pm 402	8205 \pm 225	8483 \pm 355	7858 \pm 5
D	10252 \pm 132	10402 \pm 142	10770 \pm 176	9618 \pm 8

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Os valores de LOQ para os métodos de MIC-DV, MAD, MIC e DSS-EA foram de 37, 62, 48, 26 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Assim, o método proposto possui LOQ inferior a maioria dos demais métodos avaliados. Um fator importante a ser observado é que o método proposto apresentou excelente LOQ. O método proposto utiliza baixa quantidade de amostra, cerca de 16 vezes menos que na MIC e na MAD e possui boa precisão, com valores de RSD inferiores a 8%.

O desempenho dos métodos frente aos princípios da química analítica verde é refletido em uma escala de cores (vermelho, amarelo e verde) e a pontuação geral é apresentada por um pictograma com valores próximos de 1 (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020). A cor verde escura indica que o procedimento avaliado é mais verde. Para avaliar o atendimento aos critérios da química analítica verde, foi aplicada uma métrica para avaliar o quão verde é método analítico, o qual leva em consideração os 12 princípios da química verde. Na Figura 6 estão mostrados os resultados da aplicação da *AGREENness calculator* para os métodos DSS-EA, MAD, MIC e MIC-DV (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020).

Figura 6 – Avaliação das características da química verde dos métodos desenvolvidos neste trabalho, utilizando a métrica verde *AGREEnness calculator*. Sendo A) MULTI EA 500; B) MAD; C) MIC e D) MIC-DV.



Fonte: elaborado pelo autor (2024) com base em Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski (2020).

O método DSS-EA foi o mais verde, principalmente pelo fato de ser uma análise direta, sem etapa de preparo de amostra, não utilizam ácidos ou auxiliares para a combustão. Todavia, a análise direta nem sempre é possível, tendo em vista que muitas amostras devem passar por uma etapa de preparo amostras e serem convertidas soluções compatíveis as técnicas de determinação (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020). Em geral, as amostras devem ser convertidas em soluções apropriadas para as técnicas de determinação, evidentemente elas precisam passar por esta etapa de preparo de amostra para minimizar interferências (Krug, 2016).

Comparando os métodos MIC-DV, MAD e MIC em relação a química analítica verde, MIC e MAD se mostraram métodos menos verdes que MIC-DV. A MIC-DV possui as mesmas etapas de pré-tratamento de amostras, comparado com MIC, uma vez que ambos passam pela etapa de confecção de comprimidos. O que faz com que MIC-DV seja mais verde que MAD e MIC é que este método utiliza massas menores (15 mg) e ainda ácidos mais diluídos ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), sendo um sistema miniaturizado, utiliza forno de micro-ondas doméstico e a combustão acontece em 30 s, acarretando também menor consumo de energia.

5 CONCLUSÕES

O método proposto de MIC-DV demonstrou ser eficiente para a determinação de enxofre em carvão mineral, mesmo aqueles com teor elevado de cinzas. Uma etapa essencial foi o levantamento de valores de referência, sendo que DSS-EA foi usado para obtenção dos valores de referência. A massa de amostra foi de 15 mg o qual foi adequada para MIC-DV por se tratar de um sistema miniaturizado, em comparação com MIC e MAD, onde a massa é de cerca de 16 vezes menor. As otimizações da concentração da solução absorvedora foram realizadas inicialmente com ácido concentrado, e posteriormente foi avaliado ácido diluído (para o método MIC-DV). Um outro fator importante do método MIC-DV é a possibilidade de usar ácidos diluídos e em menor volume (7,5 mL de HNO_3 3,0 mol L^{-1}) em relação a MIC e MAD que usam ácido concentrado.

Os resultados para MAD, MIC e MIC-DV foram concordantes com os resultados encontrados pelo DSS-EA, usado para obtenção dos valores de referência. Assim, o método MIC-DV com posterior determinação de enxofre por ICP-OES combina o baixo custo operacional, além de fornecer baixos valores de LOD e LOQ (de 11 e 37 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Levando em consideração o método de referência, bem como a análise do CRM SARM 19, o método proposto possui um fator importante é o reduzido uso de reagentes, como HNO_3 diluído (3,0 mol L^{-1}), utiliza baixa massa da amostra em comparação a MIC e MAD, garantindo o atendimento aos princípios de química analítica verde.

REFERÊNCIAS

- ASTM D5453-03A. **Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence**. West Conshohocken, 2017. Institucional. Disponível em: <https://www.astm.org/d5453-03a.html>. Acesso em: 28 jun. 2024.
- BAJIA, Subhash Chandra *et al.* Determination of sulfur content in petroleum products – an overview. **Journal of Sulfur Chemistry**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 450–464, 2017.
- BALAT, Havva. Role of coal in sustainable energy development. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 25, n. 3, p. 151–174, 2007.
- BARIN, Juliano S. *et al.* **Métodos do preparo de amostras**: decomposição em sistemas fechados (p. 265-298). 2 ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019.
- CHOU, Chen-Lin. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. **International Journal of Coal Geology**, v. 100, p. 1–13, 2012.
- CHRISTOPHER, Steven J.; VETTER, Thomas W. application of microwave-induced combustion and isotope dilution strategies for quantification of sulfur in coals via sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 9, p. 4635–4643, 2016.
- CIRINO, Miguel Adriano Gonçalves *et al.* Caracterização e avaliação da atividade pozolânica das cinzas provenientes da queima de carvão mineral das termelétricas do Pecém, Ceará, Brasil. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 04, p. e13090, 2021.
- CORAZZA, Gabriela *et al.* Microwave-induced combustion of coal for further sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry or ion chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 9, p. 1569–1576, 2016.
- CRESTANI, Paola C. *et al.* A simple, low cost and fast sample preparation method for fluorine determination by ise in leguminous seeds and oilseeds. **Food Chemistry**, v. 429, p. 136916, 2023.
- CRUZ, Sandra M. *et al.* Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant. **Fuel**, v. 160, p. 108–113, 2015.
- DE OLIVEIRA, J. S.; KALKREUTH, W. Sequence stratigraphy, organic petrology and chemistry applied to the upper and lower coal seams in the candiota coalfield, Paraná Basin, RS, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3, Joint 61st ICCP/26th TSOP Meeting: Advances in Organic Petrology and Organic Geochemistry, p. 258–268, 2010.

DOUVRIS, Chris *et al.* How ICP-OES changed the face of trace element analysis: review of the global application landscape. **Science of The Total Environment**, v. 905, p. 167242, 2023.

DRUZIAN, Gabriel T. *et al.* Determinação simultânea de metais e enxofre por ICP-OES em resíduos de destilação de petróleo. **Química Nova**, v. 39, n. 09, p. 1065–1070, 2016.

DUARTE, Fabio Andrei *et al.* Microwave-Induced combustion in disposable vessels: a novel perspective for sample digestion. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 12, p. 8058–8063, 2020.

FLORES, Érico M. M. *et al.* Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 6, p. 1865–1870, 2008.

FLORES, Erico M. M. *et al.* Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 374–380, 2013.

FLORES, Érico Marlon de Moraes *et al.* Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 13, p. 3525–3529, 2004.

FLORES, Érico M. M. *et al.* Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — a brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, 9th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, p. 1051–1064, 2007.

GOMES, Diego T. *et al.* Assessment of microwave-induced combustion in disposable vessels as a low-cost approach for sulfur determination in coal. **Microchemical Journal**, v. 195, p. 109376, 2023.

GOPINATHAN, P. *et al.* Environmental impact and health risk assessment due to coal mining and utilization. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 10, p. 6915–6922, 2023.

HAN, Yehua *et al.* Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. **Fuel**, v. 221, p. 144–158, 2018.

KAIZER, Karine Urruth *et al.* Investigação de espécies salinas em petróleo a partir de modificações na norma astm d4807-05 e posterior identificação utilizando microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 7, n. 6, p. 150–164, 2020.

KRUG, Francisco J.; ROCHA, FR Piovezani. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. EditSBQ, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 572p, 2016.

LI, Xiao *et al.* Determination of as and se in coal and coal combustion products using closed vessel microwave digestion and collision/reaction cell technology (CCT) of

inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **International Journal of Coal Geology**, v. 124, p. 1–4, 2014.

MAIA, Sandra Maria; POZEBON, Dirce; CURTIUS, Adilson José. Determination of Cd, Hg, Pb and Ti in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 4, p. 330–337, 2003.

MANDLATE, Jaime S. *et al.* Determination of Cl and S in crude oil by ICP-OES after sample digestion by microwave-induced combustion in disposable vessels. **Analytica Chimica Acta**, v. 1273, p. 341536, 2023.

MELLO, Paola de A. *et al.* Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, n. 9, p. 1623–1632, 2008.

MESKO, Marcia F. *et al.* Chlorine and fluorine determination in eye-pencil: development of an eco-friendly sample preparation method for ion chromatography analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 10, p. 2191–2198, 2019.

MESKO, Márcia Foster *et al.* Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, Selected Papers Presented at the 13th National Analytical Chemistry Meeting and the 1st Ibero-American Analytical Chemistry Congress, p. 183–188, 2006.

MICHALSKI, Rajmund (org.). **Application of IC-MS and IC-ICP-MS in environmental research**. New Jersey: Wiley, 2016. (Special Issues-10-01-2012). v. 0 Disponível em: Acesso em: 26 jun. 2024.

MKETO, Nomvano; NOMNGONGO, Philiswa N.; NGILA, J. Catherine. environmentally friendly microwave-assisted sequential extraction method followed by ICP-OES and ion-chromatographic analysis for rapid determination of sulphur forms in coal samples. **Talanta**, v. 182, p. 567–573, 2018.

MORAES, Diogo P. *et al.* Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1065-1071, 2007.

MULLER, Edson I. *et al.* Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS. **Talanta**, v. 156–157, p. 232–238, 2016.

MÜLLER, Edson I. *et al.* Wet digestion using microwave heating. In: **Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis**. Elsevier, 2014. p. 99-142.

NUNES, Thieli Schaefer *et al.* determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation. **Analytical Methods**, v. 7, n. 5, p. 2129–2134, 2015.

OLIVEIRA, Jussiane S. S. *et al.* Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. **Talanta**, v. 144, p. 1052–1058, 2015.

OLIZ, Camila M. *et al.* Determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica em amostras de carvão mineral e cinzas utilizando metodologia de superfície de resposta. **Química nova**, v. 39, n. 8, p. 936–943, 2016.

PAJARES, J. A.; DIEZDÍEZ, M. A. Coal and coke. *In*: WORSFOLD, Paul; TOWNSHEND, Alan; POOLE, Colin (org.). **Encyclopedia of Analytical Science**. 2^a Ed. Oxford: Elsevier, 2005. p. 182–197.

PENA-PEREIRA, Francisco; WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek. AGREE-Analytical GREENness metric approach and software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PEREIRA, Juliana S. F. *et al.* Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, 10th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, p. 554–558, 2009.

PEREIRA, L. S. F. *et al.* Multitechnique determination of halogens in soil after selective volatilization using microwave-induced combustion. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 980–987, 2017.

PICOLOTO, Rochele S. *et al.* Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 123–130, 2013.

REDDY, P. Jayarama. **Clean coal technologies for power generation**. 1. ed. London: CRC Press, 2013.

RONDAN, Filipe S. *et al.* Determination of Se and Te in coal at ultra-trace levels by ICP-MS after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 5, p. 998–1004, 2019.

SALEH, Tawfik A. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: toward cleaner fuel and a safe environment. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, p. e00080, 2020.

SAYDUT, Abdurrahman. Microwave acid digestion for the determination of metals in subbituminous coal bottom ash by ICP-OES. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 28, n. 2, p. 105–115, 2010.

SHEN, Yanfeng *et al.* Speciation and thermal transformation of sulfur forms in high-sulfur coal and its utilization in coal-blending coking process: a review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 70–82, 2021.

SINGH, Abhay Kr *et al.* Precipitation chemistry and occurrence of acid rain over dhanbad, coal city of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 125, n. 1–3, p. 99–110, 2007.

SPEIGHT, James G. **Handbook of coal analysis**. John Wiley & Sons, 2015.

WAECHTER, Samuel R *et al.* Dried blood spot and microwave-induced combustion in disposable vessels: a successful combination for halogen determination. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 94, n. 9, p. 2162–2169, 2021.

WANG, Jie *et al.* Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 514, n. 1, p. 115–124, 2004.

ZHU, Guangxu *et al.* Chemical and sulfur isotopic composition of precipitation in Beijing, China. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 23, n. 6, p. 5507–5515, 2016.