

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Desenvolvimento de metodologia alternativa para a  
determinação de elementos em nível de traços em amostras de  
carvão pela técnica de ICP-OES**

**Suzana Frighetto Ferrarini**

**Licenciada em Química**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Porto Alegre, 2007**

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecerão no texto, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Maia, entre março de 2005 e maio de 2007 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aluna:

---

Suzana Frighetto Ferrarini

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Maia

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Borba da Cunha, DQ-UNILASALLE

---

Prof. Dr. Marçal Jose Rodrigues Pires, IQ-PUC

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Messias da Silva, IQ-UFRGS

"O segredo do Mestre Guerreiro é saber quando lutar, assim como o segredo do artista é saber quando representar. O conhecimento de assuntos e métodos técnicos é fundamental, mas não suficiente para garantir o sucesso. Em qualquer arte ou ciência a perseverança e dedicação são essenciais para o brilho de qualquer Mestre."

(Sun Bin)

Dedico inteiramente esta conquista, a pessoa que não mede esforços para que eu consiga realizar meus sonhos e alcançar meus objetivos, a pessoa que nestes vários anos de convivência, tem demonstrado diariamente que fiz a escolha certa quando optei por ficar ao seu lado. Obrigada **Marcelo...**

## **AGRADECIMENTOS**

À Profª Sandra Maia pela orientação, pela dedicação e esforço incondicional na execução deste trabalho, pela credibilidade, pelo profissionalismo e tantas outras qualidades aqui esquecidas.

Ao meu marido principalmente pelo amor, carinho, palavras positivas e respeito dedicado.

À minha família e à família do Marcelo, em especial aos meus pais que mesmo longe sei que sempre torcem pelo meu sucesso.

Aos colegas de laboratório em especial Eduardo Goldani, Denise Santos de Souza, Fabrina Bentlin e Fernanda Depoi pelo apoio moral, auxílio ilimitado, companheirismo, paciência, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho.

Ao Centro de Ecologia em especial a colega Vera Lúcia Atz pela utilização do forno microondas e pelo auxílio dedicado.

Ao professor Wolfgang D. Kalkreuth pelas amostras reais de carvão concedidas.

À professora Dirce Pozebon pelo treinamento no ICP OES e, pela doação dos materiais de referência certificados de sedimento.

Aos professores Paulo Gonçalves e Jandyra Fachel pelo esclarecimento de dúvidas e auxílio prestado.

Aos professores componentes da Comissão Examinadora pela contribuição crítica para a melhoria do trabalho.

A tantas outras pessoas não mencionadas, a minha eterna gratidão pela contribuição nesta dissertação.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

[1] Ferrarini, Suzana F.; Souza, Denise S.; Maia, Sandra M.; Pozebon, Dirce.; Estudo comparativo de diferentes tempos de extração em ácido nítrico na determinação de elementos traço em carvão por ICP OES. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2006), Águas de Lindóia, SP, Brasil.

[2] Ferrarini, Suzana F.; Souza, Denise S.; Maia, Sandra M.; Pozebon, Dirce.; The influence of time on trace elements extraction from coal by nitric acid and determination by ICP OES. 9<sup>th</sup> Rio Symposium Atomic Spectrometry (2006), Barquisimeto, Lara, Venezuela.

[3] Ferrarini, Suzana F.; Maia, Sandra M.; Pozebon, Dirce.; Aplicação da extração ácida assistida por ultra-som na determinação de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn em amostras de carvão por ICP OES. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2007), Águas de Lindóia, SP, Brasil.

<b>SUMÁRIO</b>	Pg.
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>ix</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>x</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<i>xii</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xiv</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xvi</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS RELACIONADOS À PRESENÇA DE METAIS</b> .....	1
<b>1.2. UTILIZAÇÃO DO CARVÃO E PROBLEMAS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO SEU USO</b> .....	2
1.2.1. Modo de ocorrência dos elementos.....	5
<b>1.3. METODOLOGIAS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A ANÁLISE DE CARVÃO</b> .....	7
1.3.1 Decomposição por via úmida.....	7
1.3.2. Decomposição por via seca.....	9
1.3.3. Decomposição por fusão.....	10
1.3.4. Análise direta de amostras sólidas.....	11
1.3.5. Análise de suspensões.....	12
1.3.6. Extração ácida.....	14
1.3.6.1. Aplicação da irradiação ultra-sônica.....	15
<b>1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM CARVÃO</b> .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	21
<b>3.1. INSTRUMENTAÇÃO</b> .....	21
<b>3.2. MATERIAIS E REAGENTES</b> .....	22
<b>3.3. PREPARO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS E DAS AMOSTRAS REAIS</b> .....	24
<b>3.4. CÁLCULOS ESTATÍSTICOS E CÁLCULOS DAS RECUPERAÇÕES</b> .....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
<b>4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES</b> .....	27
<b>4.2. OTIMIZAÇÃO DA POTÊNCIA DA SONDA E TEMPO DE SONICAÇÃO</b> .....	30
<b>4.3. FIGURAS DE MÉRITO</b> .....	32
<b>4.4. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO EM ÁCIDO NÍTRICO</b> .....	32
<b>4.5. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E DO AQUECIMENTO</b> .....	33

<b>4.6. OUTROS MEIOS DE DECOMPOSIÇÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>4.7. ANÁLISE DAS AMOSTRAS REAIS DE CARVÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>4.8. ANÁLISES DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS DE SEDIMENTO MARINHO E DE RIO.....</b>	<b>42</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>47</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>50</b>



<b>LISTA DE FIGURAS</b>	Pg
<b>Figura 1.</b> Utilização da ICP OES em diferentes áreas de aplicação na Alemanha.....	18
<b>Figura 2.</b> Processos envolvidos no espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	18
<b>Figura 3.</b> Influência da potência de radiofrequência na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado SARM 20.....	28
<b>Figura 4.</b> Influência da vazão do gás de nebulização na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado SARM 20.....	28
<b>Figura 5.</b> Influência da vazão do gás auxiliar na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 20 ..	29
<b>Figura 6.</b> Efeito da potência de sonicação na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 19...	31
<b>Figura 7.</b> Efeito do tempo de sonicação na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 19.....	31
<b>Figura 8.</b> Influência do tamanho de partícula na extração de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado 1632a.....	34

<b>LISTA DE TABELAS</b>	Pg
<b>Tabela I.</b> Valores máximos admissíveis para alguns metais em efluentes.....	2
<b>Tabela II.</b> Intervalos de concentração de elementos traço presentes no carvão.....	3
<b>Tabela III.</b> Intervalos de concentração de elementos traço presentes em carvões brasileiros.....	4
<b>Tabela IV.</b> Prováveis modos de ocorrência de alguns elementos traço encontrados no carvão.....	6
<b>Tabela V.</b> Decomposição de amostras de carvão utilizando forno microondas com diferentes misturas ácidas e programas de aquecimento.....	9
<b>Tabela VI.</b> Aplicações de diferentes técnicas analíticas para a determinação de metais em carvão.....	17
<b>Tabela VII.</b> Parâmetros instrumentais do ICP OES.....	21
<b>Tabela VIII.</b> Parâmetros instrumentais do ICP-MS.....	22
<b>Tabela IX.</b> Programa de decomposição dos materiais de referência certificados de carvão e das amostras reais, em forno de microondas.....	25
<b>Tabela X.</b> Parâmetros instrumentais do ICP OES otimizados para os elementos Pb, Mn, Ni, V, Cu, Zn, As e Co.....	30
<b>Tabela XI.</b> Parâmetros de correlação linear (r), limites de detecção (LOD) e intervalos de calibração obtidos para soluções analíticas de Pb, Mn, Ni, V, Cu, Zn, As, Co, Cd e Se em HNO <sub>3</sub> 15% v/v, por ICP OES e ICP-MS.....	32
<b>Tabela XII.</b> Análise do material de referência certificado SARM 19 por ICP OES. Tempo de 45 minutos, 15, 24 e 48 horas em HNO <sub>3</sub> concentrado; extração assistida por ultra-som em HNO <sub>3</sub> 30% v/v; concentração final HNO <sub>3</sub> 15% v/v.....	33
<b>Tabela XIII.</b> Análise dos materiais de referência certificados SARM 18, SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635 por ICP OES. Aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO <sub>3</sub> concentrado; extração assistida por ultra-som em HNO <sub>3</sub> 30% v/v; concentração final HNO <sub>3</sub> 15% v/v.....	35
<b>Tabela XIV.</b> Análises dos materiais de referência certificados SARM 18, SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635 por ICP OES. Decomposição em forno microondas e em bloco digestor.....	38
<b>Tabela XV.</b> Comparação dos resultados obtidos por ICP OES para os materiais de referência certificados SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635 através da extração ácida e através da decomposição em forno microondas.....	40

<b>Tabela XVI.</b> Análise das amostras reais de carvão do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná por ICP OES. <u>Extração ácida</u> : aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO <sub>3</sub> concentrado; extração assistida por ultra-som em HNO <sub>3</sub> 30% v/v; concentração final HNO <sub>3</sub> 15% v/v. <u>Decomposição em forno microondas</u> : mistura ácida: 5 mL de HNO <sub>3</sub> + 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 mL de HF.....	42
<b>Tabela XVII.</b> Análise dos materiais de referência certificados MESS-3 e SRM 8704 por ICP OES. Aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO <sub>3</sub> concentrado; extração assistida por ultra-som em HNO <sub>3</sub> 30% v/v; concentração final HNO <sub>3</sub> 15% v/v).....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS

**CCD** – Dispositivo de Carga Acoplada do inglês, *Charge Coupled Device*

**CVG-ETV-ICP-MS** – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com introdução da amostra por Vaporização Eletrotérmica e Geração de Vapor Frio, do inglês, *Cold Vapour Generation Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

**CV AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica com geração de vapor frio, do inglês, *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*

**ET AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*

**ETV-ICP-MS** – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com introdução da amostra por Vaporização Eletrotérmica, do inglês, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

**ETV-ICP OES** – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado com introdução da amostra por Vaporização Eletrotérmica, do inglês, *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

**F AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

**GF AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de grafite, do inglês, *Grafito Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

**HG-AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto, do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*

**HR-CS AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, do inglês, *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*

**ICP-MS** – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

**ICP OES** – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

**LA-ICP-MS** – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Ablação a Laser, do inglês, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

**LOD** – Limite de Detecção, do inglês, *limit of detection*

**NAA** – Análise por Ativação de Nêutron, do inglês, *Neutron Activation Analysis*

**PTFE** – Politetrafluoroetileno

**PFA** – Perfluoroalcoxi

**RSD** – Desvio Padrão Relativo, do inglês, *Relative Standard Deviation*

**SS OES** – Espectrometria de Emissão Ótica com fonte de centelha, do inglês, *Source Spark Optical Emission Spectrometry*

**XRF** – Espectrometria de Fluorescência de raio-X, *do inglês, X-ray Fluorescence Spectrometry*

## RESUMO

Neste trabalho foi investigado o desenvolvimento de uma metodologia analítica alternativa para a determinação de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn e V em materiais de referência certificados de carvão pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), utilizando a extração ácida assistida por ultra-som. Os elementos Cd e Se, presentes em baixas concentrações, foram quantificados pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

As amostras moídas (<45  $\mu\text{m}$ ) foram extraídas em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado e após um tempo de repouso o volume foi completado com água desionizada ( $\text{HNO}_3$  30% v/v). As suspensões foram homogeneizadas por uma sonda ultra-sônica e o volume completado para uma concentração final de  $\text{HNO}_3$  15% v/v. Após, as mesmas foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 min e os elementos determinados no sobrenadante. Foram otimizados parâmetros instrumentais do ICP OES, a potência e tempo de sonicação da sonda ultra-sônica e o tempo de extração em  $\text{HNO}_3$ . Foram investigados diferentes granulometrias e o efeito do aquecimento na extração dos elementos. Os melhores resultados foram obtidos quando as suspensões com tamanho de partículas <45  $\mu\text{m}$  foram aquecidas por 2 horas em banho de vapor a 80 °C, deixadas em repouso por 24 horas e homogeneizadas a 70 W por 60 s. Desta forma, os valores de concentração obtidos para Pb, Zn e Co em todos os materiais de referência certificados analisados, Mn no SARM 20 e 1635, Ni e Cu no SARM 18, SARM 19, SARM 20 e 1635, V no 1635, As no SARM 19, SARM 20 e 1632a, Cd no 1635, Se no SARM 19, SARM 20 e 1635, ficaram dentro dos intervalos de concentração dos valores certificados.

A metodologia proposta, mostrou-se eficiente para a extração de elementos traço em materiais de referência certificados de carvão utilizando calibração externa e, possibilitou a extração quantitativa da maioria dos analitos investigados. Os limites de detecção (LOD) do método em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para 0,2 g de amostra em 30 mL, foram de 1,0; 0,0005; 0,1; 0,1; 0,01; 0,2; 1,1; 0,01; 0,3 e 0,2 para As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn, respectivamente. Os desvios padrão relativos (RSDs) ficaram na faixa de 0,4 a 9,2%.

Para elementos como Cu, Mn, Ni e V, cujos valores ficaram abaixo dos valores certificados em alguns materiais, utilizou-se a decomposição ácida em forno microondas e bloco digestor empregando uma mistura de  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ , respectivamente. Neste caso os melhores resultados foram obtidos quando foi utilizado o

forno microondas.

A metodologia proposta neste trabalho foi aplicada para a quantificação dos elementos em amostras reais de carvão e em material de referência certificado de sedimento marinho e de rio. De forma geral, a extração ácida assistida por ultra-som mostrou-se adequada para a determinação dos elementos de interesse nestas amostras, com algumas restrições quanto à exatidão, no caso dos materiais de referência certificados de sedimento.

## ABSTRACT

In this work the development of an alternative analytical methodology for As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn and V determination in coal certified reference materials by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) technique, using ultrasound assisted acid extraction was investigated. The elements Cd and Se which are present at lower concentrations were quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique.

The ground samples (<45  $\mu\text{m}$ ) were extracted in concentrated  $\text{HNO}_3$ , letting to stand and after the volume was completed with deionized water (30% v/v  $\text{HNO}_3$ ). The suspensions were homogenized by an ultrasonic probe and the volume was completed to a final concentration of 15% v/v  $\text{HNO}_3$ . Afterwards, the samples were centrifuged at 3000 rpm for 30 minutes and the elements determined in the supernatant. Instrumental parameters of ICP OES have been optimized and also the power and time of sonication of the ultrasonic probe and the extraction time in  $\text{HNO}_3$ . Different particle sizes and the effect of heating in the extraction of the elements were investigated. The best results were obtained when the slurries with particle size <45  $\mu\text{m}$  were heated in a water bath for 2 hours at 80  $^\circ\text{C}$ , left to stand for 24 hours and homogenized by the ultrasonic probe at 70 W for 60 seconds. In this way, the concentrations values obtained for Pb, Zn and Co in all analyzed certified reference materials, Mn in SARM 20 and 1635, Ni and Cu in SARM 18, SARM 19, SARM 20 and 1635, V in 1635, As in SARM 19, SARM 20 and 1632a, Cd in 1635, Se in SARM 19, SARM 20 and 1635 were within the concentration ranges of the certified values.

The proposed methodology was efficient for trace elements extraction from coal samples using external calibration allowing the quantitative extraction of the majority of the elements investigated. The limit of detection (LOD) of the method in  $\mu\text{g g}^{-1}$ , for a sample mass of 0.2 g in 30 mL, were of 1.0; 0.0005; 0.1; 0.1; 0.01; 0.2; 1.1; 0.01; 0.3 and 0.2 for As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, V and Zn, respectively. The relative standard deviations (RSDs) were between 0.4 to 9.2%.

For the elements Cu, Mn, Ni and V which values found were below the certified ones in some materials, the acid decomposition in microwave oven and in closed vessels heated in a block, was employed using a mixture of  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ , respectively. In this case, the best results were obtained when the microwave oven was used.



The methodology proposed in this work was applied for the quantification of the elements in real coal samples and in certified reference material of marine and river sediments. In general, the ultrasound assisted acid extraction was adequate for the determination of the elements of interest in these samples but with some restrictions related to accuracy in the case of sediment certified reference materials.

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS RELACIONADOS À PRESENÇA DE METAIS**

O aumento do interesse público pela proteção ambiental e na melhoria da qualidade de vida e saúde da população tem crescido nas últimas décadas. Com este cenário, naturalmente, está ocorrendo um aumento na demanda para a remediação dos problemas decorrentes da presença de poluentes tóxicos no meio ambiente.<sup>1</sup>

A exposição prolongada do ser humano a quantidades crescentes de metais presentes no meio ambiente é um dos problemas de interesse imediato uma vez que, mesmo em concentrações extremamente baixas, muitos metais são altamente tóxicos. A principal característica dos metais que os torna alvos de crescentes pesquisas nas últimas décadas é a sua não degradabilidade podendo, desta forma, acumularem-se no ambiente onde posteriormente manifestam a sua toxicidade. Os principais locais de fixação final dos metais são os solos e sedimentos, além da possível bioconcentração de alguns metais por organismos aquáticos atingindo diretamente o ser humano através da cadeia alimentar.<sup>2</sup>

As principais fontes de contaminações de metais em solos são as cinzas provenientes da queima de carvão e o descarte de produtos industriais. Os efluentes domésticos, a queima de carvão para geração de energia, a fabricação de ferro e aço, o descarte do lodo de esgoto e as deposições atmosféricas são as principais fontes poluidoras para os sistemas aquáticos.<sup>3</sup>

As águas superficiais também podem ser contaminadas pela presença de metais em altas concentrações. Os processos naturais que contribuem para este aumento são, principalmente, o intemperismo de rochas e o escoamento superficial de águas provenientes das chuvas após lavagem e lixiviação de elementos presentes no solo.<sup>3</sup> Alguns insumos agrícolas e subprodutos usados como fertilizantes e corretivos também podem contribuir para o aumento da concentração de metais no solo e nas águas, mas sua participação é bem menor e o efeito poderá demorar décadas para se manifestar.<sup>4</sup>

As fontes geradoras de metais no ambiente são diversas e, desta forma, torna-se necessário um controle ambiental eficaz para assegurar que os níveis destes poluentes sejam mantidos abaixo dos limites permitidos por legislações específicas. A Resolução número 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, é uma resolução que estabelece (entre outros poluentes) a quantidade máxima de alguns metais em águas. Segundo o artigo 34 desta resolução, os efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora,

somente poderão ser lançados direta ou indiretamente nos corpos de água se obedecerem algumas condições, entre elas, o nível máximo permitido para alguns metais, conforme apresentado na Tabela I.

**Tabela I.** Valores máximos admissíveis para alguns metais em efluentes. Adaptada da Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março 2005.<sup>4</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Concentração permitida (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,5
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Zinco total	5,0

Aliada à resolução CONAMA nº 357, a resolução número 128 de 24 de novembro de 2006, do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA, fixou novos critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lançam seus efluentes em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.<sup>5</sup> Ainda neste cenário, a portaria número 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde – MS, estabeleceu procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, entre outras providências.<sup>6</sup> Sendo assim, é através destas resoluções e portarias que, com o passar dos anos, os problemas ambientais vem sendo minimizados.

## **1.2. UTILIZAÇÃO DO CARVÃO E PROBLEMAS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO SEU USO**

O carvão tem um importante papel na sociedade, uma vez que pode ser utilizado para diversas funções suprimindo assim as necessidades de uma civilização industrial moderna.<sup>7</sup> Sua utilização varia, podendo ser utilizado na produção de energia (usinas termelétricas),

produção de aço (indústria siderúrgica), produção de cimento (indústria cimenteira), calor usado para aquecimento, fusão, cozimento, entre outras utilizações.

No Brasil, as reservas de carvão mineral representam cerca de 60% do total das fontes não renováveis de energia. O consumo de carvão queimado em usinas termoelétricas e aquecedores a vapor, é cerca de  $3,7 \times 10^6$  toneladas/ano <sup>8</sup> e, este consumo, tem se mantido em um patamar estável nos últimos 12 anos, com uma variação média de mais ou menos 1 milhão de toneladas, tanto em relação ao carvão metalúrgico quanto ao energético. <sup>9</sup> A quantidade de poluentes liberados no ambiente, como resultado desta combustão, aumenta com o crescimento da quantidade de carvão utilizada. <sup>10</sup> O uso de carvão na geração de energia elétrica ou nas indústrias, necessitam de uma grande quantidade de carvão, resultando na produção de altas quantidades de cinzas. Muitos problemas ambientais atribuídos à combustão do carvão, podem estar relacionados à mobilização de componentes orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos destes produtos. <sup>11</sup> A produção de coque resulta em subprodutos que contém constituintes que são classificados pela NBR 10004 de 2004 <sup>12</sup> como Resíduos Classe I - Perigosos.

Alguns elementos traço presentes no carvão são tóxicos e, por este motivo, o estudo destes elementos tem aumentado nos últimos anos. Na Tabela II estão apresentados os intervalos de concentração de alguns elementos presentes no carvão.

**Tabela II.** Intervalos de concentração de elementos traço presentes no carvão. Adaptada de Swaine e Goodarzi, 1995. <sup>11</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Elemento</b>	<b>Intervalo (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
<b>As</b>	0,5-80	<b>Mo</b>	0,1-10
<b>B</b>	5-400	<b>Ni</b>	0,5-50
<b>Ba</b>	20-1000	<b>P</b>	10-3000
<b>Be</b>	0,1-15	<b>Pb</b>	2-80
<b>Cd</b>	0,1-3	<b>Sb</b>	0,05-10
<b>Cl</b>	50-2000	<b>Se</b>	0,2-10
<b>Co</b>	0,5-30	<b>Sn</b>	1-10
<b>Cr</b>	0,5-60	<b>Th</b>	0,5-10
<b>Cu</b>	0,5-50	<b>Tl</b>	< 0,2-1
<b>F</b>	20-500	<b>U</b>	0,5-10
<b>Hg</b>	0,02-1	<b>V</b>	2-100
<b>Mn</b>	5-300	<b>Zn</b>	5-300

Entretanto, dependendo da região de origem do carvão, estes intervalos podem

apresentar algumas variações <sup>11</sup> como pode ser observado na Tabela III, onde são apresentados os intervalos de concentração de alguns elementos presentes em carvões brasileiros.

**Tabela III.** Intervalos de concentração de elementos traço presentes em carvões brasileiros. Adaptada de Pires e Querol, 2004.<sup>13</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Elemento</b>	<b>Intervalo (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
<b>As</b>	1,3-12	<b>F</b>	126-1287
<b>B</b>	36-230	<b>Hg</b>	0,05-0,8
<b>Be</b>	5-73	<b>Mn</b>	31-240
<b>Cd</b>	0,024-2,2	<b>Mo</b>	2,6-10
<b>Cl</b>	100-8000	<b>Ni</b>	15-64
<b>Co</b>	6-43	<b>Pb</b>	2-95
<b>Cr</b>	9-74	<b>V</b>	23-86
<b>Cu</b>	9-71	<b>Zn</b>	30-217

A maioria dos elementos apresentados nas tabelas acima, são facilmente lixiviados dos produtos resultantes da combustão do carvão, podendo causar contaminações de águas superficiais e subterrâneas.<sup>7</sup> Além dos elementos apresentados nas Tabelas II e III, vários outros elementos presentes no carvão apresentam riscos potenciais para a saúde humana, como é o caso dos elementos enxofre e nitrogênio que são oxidados durante o processo de combustão do carvão formando óxido de enxofre e nitrogênio, respectivamente.<sup>14</sup>

Os óxidos de enxofre podem causar problemas respiratórios, alterações nas defesas do pulmão e agravar doenças cardiovasculares, enquanto que os óxidos de nitrogênio podem irritar o pulmão e os olhos e baixar a resistência do corpo a infecções respiratórias. O óxido de nitrogênio pode prejudicar o transporte de oxigênio pela hemoglobina na circulação sanguínea.<sup>14</sup>

O enxofre e nitrogênio emitidos para a atmosfera também podem reagir e formar a chuva ácida, que é responsável pela acidificação de lagos e rios, corrosão de prédios e também causa prejuízos às plantas. O carbono reage com o oxigênio durante a combustão do carvão para formar dióxido de carbono, composto este capaz de provocar sérias mudanças globais no clima.<sup>14</sup>

Em países, como a China, onde o consumo de carvão é elevado, vários problemas relacionados à saúde da população são relatados. No sudoeste da Província de Guizhou, onde o carvão é bastante utilizado para fins domésticos (secagem da colheita devido à umidade elevada), um dos problemas mais frequentemente descrito nesta Província, é o

envenenamento crônico por arsênio, atingindo pelo menos 3000 pessoas. Os sintomas típicos deste envenenamento são a hiperpigmentação (pele com aparência avermelhada e sardenta), doenças intestinais e células escamosas (câncer).<sup>15</sup> O aparecimento destas doenças pode estar relacionado com a secagem de pimentas sobre fornos abertos (aquecimento feito por carvão), contaminações de outros alimentos e inalação de ar poluído por derivados de arsênio provenientes da combustão do carvão.<sup>16</sup>

Nesta província também são relatados problemas causados pela volatilização do flúor. Estes parecem ser mais graves do que os causados pelo arsênio pois mais de 10 milhões de pessoas que vivem na província e áreas vizinhas sofrem de várias formas de fluoroses. Os sintomas típicos desta doença se manifestam através de movimentos limitados nas juntas, além de mudanças na aparência como joelhos virados para dentro, pernas curvadas e deformação da coluna espinhal. As fluoroses combinadas com deficiências nutricionais na infância, podem resultar em deformações ósseas.<sup>16</sup> Além dos problemas descritos acima, também foram diagnosticados contaminações por elementos como mercúrio, tálio e selênio.

Um outro fator crítico a ser considerado decorrente do processo de beneficiamento do carvão é a drenagem ácida de mina (DAM). Durante o seu beneficiamento o minério é extraído para a superfície, onde é feita sua separação do rejeito, rejeito este, rico em minerais sulfetados. Estes minerais sulfetados em contato com o oxigênio do ar e a água da chuva, liberam ácido para o meio ambiente e solubilizam metais pesados, sendo esta reação catalisada por bactérias oxidantes. A solução aquosa ácida resultante (caracterizada por altas concentrações de sulfato e de metais, tais como Al, Cu, Fe, Mg e Zn)<sup>17</sup> é então drenada em direção aos corpos hídricos (lagos, rios e canais), comprometendo o seu ecossistema e a qualidade da água.<sup>18</sup>

Devido a todos os problemas mencionados (seja durante o processo de combustão ou beneficiamento do carvão), existe um interesse considerável na determinação da composição elementar dos carvões e cinzas.<sup>19</sup>

### **1.2.1 Modo de ocorrência dos elementos**

O modo de ocorrência de um elemento é uma descrição da maneira na qual este elemento encontra-se quimicamente ligado em uma determinada matriz.

Os elementos que constituem a matriz de carvão podem estar associados com componentes inorgânicos (minerais) ocorrendo como silicatos, sulfetos, óxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc., ou como componentes orgânicos em uma variedade de modos menos

conhecidos de ocorrência,<sup>14</sup> sendo esta mistura complexa de componentes, associada a muitos elementos traço. O conteúdo destes elementos pode fornecer informações valiosas sobre a origem dos carvões, bem como sobre o impacto ambiental durante o seu processamento e uso.<sup>20</sup> A Tabela IV apresenta os prováveis modos de ocorrência de alguns elementos traço encontrados no carvão e os estimados níveis de confiança destas ocorrências.

**Tabela IV.** Prováveis modos de ocorrência de alguns elementos traço encontrados no carvão. Adaptada de Swaine e Goodarzi, 1995.<sup>11</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Modo de ocorrência</b>	<b>Nível de confiança*</b>
<b>Sb</b>	Pirita (sulfeto de ferro) e outras formas de sulfetos	4
<b>As</b>	Pirita	8
<b>Ba</b>	Barita (sulfato de bário) e outros minerais ligados ao bário	6
<b>Be</b>	Associações orgânicas	4
<b>B</b>	Associações orgânicas	6
<b>Cd</b>	Esfalerita (minério de zinco)	8
<b>Cr</b>	Associações orgânicas ou com argilas	2
<b>Co</b>	Pirita, alguns com outras formas de sulfetos	4
<b>Cu</b>	Calcopirita (sulfeto de cobre e ferro)	8
<b>F</b>	Diversos minerais	5
<b>Pb</b>	Galena (sulfureto natural de chumbo)	8
<b>Hg</b>	Pirita	6
<b>Mn</b>	Carbonatos, siderita (carbonato de Fe) e anquerita (carbonato de Fe e Ca)	8
<b>Mo</b>	Provavelmente em sulfetos	2
<b>Ni</b>	Não definida	2
<b>P</b>	Fosfatos	6
<b>Se</b>	Associações orgânicas, pirita e outras formas de sulfetos e selenetos	8
<b>Ag</b>	Diversos sulfetos	4
<b>Tl</b>	Associado com a pirita	4
<b>Ti</b>	Óxidos de estanho e sulfetos de estanho	6
<b>V</b>	Argilas e associações orgânicas	3
<b>U</b>	Associado organicamente, alguns em zircão (silicato natural de Zr)	7
<b>Zn</b>	Esfalerita	8

\*um valor de 10 indica o maior nível de confiança do modo de ocorrência citado e, um valor de 1 indica pouca confiança

Os modos de ocorrência dos elementos podem influenciar fortemente seu comportamento durante os vários processos envolvidos na utilização do carvão, deste modo, apresentando impactos ambientais diferenciados.<sup>14</sup> O elemento arsênio, por exemplo, está presente no carvão em ambas as formas, orgânica e inorgânica. No processo de combustão de

um carvão onde o arsênio se encontra, predominantemente, na sua forma orgânica <sup>21</sup> pode ocorrer a volatilização de uma porção substancial (65%) deste elemento e sua provável emissão na atmosfera. Em contrapartida, em outro carvão com grande parte do arsênio associado com a pirita, o mesmo poderá ser removido durante os procedimentos de limpeza do carvão <sup>11</sup> e, a grande parte restante, poderá ficar retida nas cinzas. <sup>14</sup>

Como pode ser visto, informações sobre os modos de ocorrência dos elementos presentes no carvão podem trazer estimativas valiosas sobre o comportamento de um certo elemento durante o processamento do carvão e sua forma de remoção,<sup>11</sup> contribuindo assim para uma possível mudança no sistema de coleta, tratamento e disposição final destes poluentes.

### **1.3. METODOLOGIAS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE DE CARVÃO**

Devido à complexidade da matriz do carvão, a decomposição completa das diferentes matérias que o compõem são, normalmente, um pré-requisito para a determinação quantitativa destes elementos, sendo esta quantificação essencial para um monitoramento ambiental eficiente. Em ocasião desta mistura complexa de componentes, a dissolução total da amostra a ser analisada, em geral, deve ser feita em diversas etapas e pelo uso de vários reagentes, sendo cada um responsável por uma porção limitada da matéria.<sup>22</sup>

A transformação da amostra sólida em uma solução para a posterior análise, uma vez que a maioria das técnicas analíticas requerem a dissolução completa da amostra, pode ser feita através do uso de vários processos de decomposição, sendo os mais tradicionais os de decomposição por via úmida, por via seca e por fusão. Além dos processos de decomposições mencionados acima, freqüentemente se utilizam outras maneiras de preparo da amostra de carvão, entre elas as que utilizam suspensões e as extrações ácidas assistidas por ultra-som. <sup>23</sup>

#### **1.3.1. Decomposição por via úmida**

De forma geral, a decomposição de diferentes materiais por via úmida, implica na oxidação da parte orgânica da amostra em fase aquosa, geralmente por aquecimento, em presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Se o procedimento e a escolha dos reagentes forem adequados, é possível oxidar completamente a maioria das amostras,



deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e próprias para a análise.<sup>23</sup>

A decomposição por via úmida possui grande utilidade para a determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostra, uma vez que estes metais são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis que permanecem no meio ácido. Essas decomposições ácidas são, freqüentemente, realizadas em sistemas abertos ou em sistemas fechados (bombas de digestão ácidas revestidas com politetrafluoroetileno (PTFE) ou recipientes de quartzo de alta pressão). O método envolve manipulações de misturas corrosivas e ácidos explosivos que consomem tempo, material especial de laboratório e longos períodos de aquecimento.<sup>24</sup> Embora bombas de digestão aquecidas em forno microondas demonstraram ser mais rápidas e menos propensas a perdas do analito, podem apresentar riscos potenciais quanto à segurança e perdas ocasionais do analito.<sup>25</sup> As suas vantagens mais importantes são a rapidez, riscos de contaminação menores<sup>19</sup> e uso de uma quantidade mínima de reagentes.<sup>26</sup>

A maioria dos métodos de decomposição ácida, tais como a decomposição total, geralmente realizada na presença de ácido fluorídrico combinado com outros ácidos, que permitem a solubilização de todos os elementos presentes na amostra, envolvem o uso de alguma combinação de cinco ácidos (nítrico, clorídrico, perclórico, fluorídrico, sulfúrico) e peróxido de hidrogênio.

As decomposições por via úmida em forno microondas, citadas na literatura, são utilizadas para diferentes tipos de amostras. Para amostras de carvão, alguns trabalhos<sup>27-28</sup> são relatados, onde os autores utilizam diferentes misturas ácidas e programas de aquecimento para obter a completa decomposição da amostra. Entre as misturas mais utilizadas podem ser citadas: ácido nítrico e peróxido de hidrogênio,<sup>28</sup> ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido fluorídrico,<sup>29</sup> água régia<sup>27</sup> e água régia e ácido fluorídrico.<sup>27</sup> Alguns dados relacionados a estes trabalhos encontram-se na Tabela V.

**Tabela V.** Decomposição de amostras de carvão em forno microondas com diferentes misturas ácidas e programas de aquecimento.

<b>Técnica de detecção utilizada</b>	<b>Elementos investigados</b>	<b>Mistura ácida empregada</b>	<b>Programa de aquecimento</b>
ICP OES e ICP-MS <sup>28</sup>	Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba e Pb	5 mL de HNO <sub>3</sub> + 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1) 200 °C → 40 minutos 2) 220–240 → 20 minutos Pressão: 2,5–4,0 MPa
ICP OES <sup>29</sup>	Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	5 mL de HNO <sub>3</sub> + 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 mL de HF	1) 110 °C → 5 minutos (250 W) 2) 110 °C → 5 minutos (400 W) 3) 110 °C → 10 minutos (500 W) 4) 110 °C → 10 minutos (600 W) 5) 110 °C → 5 minutos (250 W)
ICP OES e ICP-MS <sup>27</sup>	70 elementos traço	5 mL de água régia	1) 60 minutos → 325 W
ICP OES e ICP-MS <sup>27</sup>	70 elementos traço	5 mL de água régia + 0,1 mL de HF	1) 60 minutos → 325 W

### 1.3.2. Decomposição por via seca

Neste tipo de decomposição a fração orgânica da amostra é queimada a elevadas temperaturas pelo oxigênio do ar (que atua como agente oxidante), obtendo-se um resíduo inorgânico na forma de cinza solúvel em ácido diluído.<sup>23</sup>

Na decomposição por via seca a queima da amostra normalmente é realizada em forno mufla, no entanto, esta queima é inadequada quando o analito é um elemento volátil, que pode ser perdido total ou parcialmente devido às altas temperaturas envolvidas. Essas temperaturas, podem variar de 450-550 °C. Para evitar estas perdas, podem-se utilizar temperaturas menores mas, em contrapartida, corre-se o risco da amostra não ser decomposta e dar origem a resultados não exatos.

É comum também a utilização de reagentes auxiliares de queima antes da decomposição da amostra. Estes reagentes podem acelerar a oxidação, prevenir a volatilização de certos componentes das cinzas e evitar reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho. Ácidos concentrados como o ácido nítrico e o ácido sulfúrico são utilizados, além de hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, carbonatos de metais alcalinos, nitrato de metais alcalinos terrosos e acetato de magnésio.<sup>23</sup> Lachas *et al.*<sup>30</sup> utilizaram em seu trabalho o ácido sulfúrico como reagente auxiliar de queima para a determinação de 17 elementos traço em amostras de carvão e cinzas de carvão, pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os autores adicionaram o ácido sulfúrico e aqueceram a amostra durante 3 horas em chapa de aquecimento, para a digestão da matéria

orgânica e para a retenção de metais voláteis como sulfato. Posteriormente, a amostra foi levada para o forno mufla a uma temperatura de 520 °C. A amostra foi então retirada do forno e solubilizada com ácido perclórico e ácido fluorídrico seguido por um aquecimento a uma temperatura de 200 °C até a secura. O resíduo sólido restante foi então dissolvido com ácido nítrico 4%. Os autores obtiveram bons resultados para a maioria dos elementos nas amostras de cinzas e de carvão, com exceção para alguns elementos voláteis, em ambas as amostras. Para estes elementos os melhores resultados foram obtidos com a decomposição em forno microondas.

### 1.3.3. Decomposição por fusão

Este procedimento de decomposição consiste de uma reação heterogênea entre o fundente e o material da amostra, executada a altas temperaturas. Como resultado, um mineral original ou fases refratárias, são convertidas em formas sólidas diferentes que são facilmente dissolvidas em ácidos, bases ou água.

A decomposição por fusão é uma alternativa aos procedimentos de dissolução com ácidos, sendo indicado para materiais de difícil dissolução em ácidos (cimentos, aluminatos, silicatos, minérios de Ti e Zr, óxidos de Cr, Si e Fe, entre outros) e para materiais que dão origem a soluções ácidas instáveis que possuem componentes facilmente precipitáveis, como a sílica.<sup>24</sup>

Neste procedimento um eletrólito ácido ou básico é adicionado à amostra finamente dividida, sendo esta mistura aquecida até a obtenção de um líquido claro que, posteriormente, é solubilizado com água ou ácido diluído.<sup>23</sup> Os fundentes mais utilizados são: metaborato e tetraborato de lítio, utilizados para amostras com alto teor de sílica (granito, argila e cinzas), carbonato de sódio, para amostras de silicatos e outros compostos refratários, hidróxido de sódio ou de potássio, para materiais contendo silicatos, aluminosilicatos ou carbetos de silício, peróxido de sódio, para sulfetos e ligas metálicas insolúveis em ácidos, sulfato ácido de potássio e pirossulfato de potássio, para óxidos metálicos de Al, Be, Fe, Cr, Mo, Te, Ti, Zr, Nb e Ta, ácido bórico, para silicatos, carbonato de cálcio e cloreto de amônia, para a extração de metais alcalinos em silicatos, entre vários outros.<sup>23,31</sup>

Lau *et al.*<sup>32</sup> propuseram um procedimento de fusão para determinar a composição de diferentes materiais com alto teor de sílica como granito, argila e areia. Este mesmo procedimento foi utilizado para determinar metais em amostras de carvão. O agente fundente utilizado neste trabalho foi uma mistura de ácido oxálico, carbonato de lítio e tetraborato de

lítio em quantidades iguais de cada fundente. O processo de decomposição consistiu na adição do fundente e, após, as amostras foram colocadas em forno mufla a uma temperatura de 925 °C, por um tempo determinado, dependendo do tipo de material. Após este processo as amostras foram resfriadas, com posterior aquecimento até a dissolução do resíduo sólido e diluição a um volume adequado. Os resultados obtidos mostraram que o método de fusão proposto foi adequado para a decomposição das amostras geológicas e industriais, sendo que os teores de sílica destas amostras variaram de 1 a 90% e suas recuperações (e de outros elementos de interesse) satisfatórias.

Rodushkin *et al.*<sup>27</sup>, propuseram um procedimento de fusão semelhante ao descrito acima, para a determinação de vários metais em amostras de carvão. Neste trabalho os autores utilizaram apenas metaborato de lítio como fundente, porém a decomposição da amostra foi feita em várias etapas.

Durante o processo de decomposição, seja ele por via úmida, via seca ou fusão, as amostras ficam sujeitas a contaminações provenientes do tipo de frasco utilizado, das diferentes misturas ácidas empregadas, além da perda de certos elementos voláteis devido ao longo tempo gasto no preparo da amostra e às altas temperaturas envolvidas no processo.

#### **1.3.4. Análise direta de amostras sólidas**

Para contornar algumas destas desvantagens, a análise direta das amostras sólidas de carvão pode ser vantajosa. Algumas vantagens relacionadas a este tipo de análise estão citadas a seguir:<sup>23</sup>

- simplificação no pré-tratamento da amostra diminuindo-se assim o tempo envolvido nesta etapa;
- diminuição dos riscos inerentes a contaminações, uma vez que o uso de reagentes é minimizado, há pouca manipulação e exposição da amostra ao ambiente;
- minimização de perdas do analito (não se utilizam frascos de reação);
- evita-se a exposição do analista e dos equipamentos a reagentes tóxicos e corrosivos;
- a geração de resíduos é reduzida;
- maior poder de detecção devido a não diluição da amostra.

Como toda técnica analítica, a análise direta de sólidos também apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, efeitos de matriz, problemas referentes à calibração<sup>33</sup> e à

falta de homogeneidade da amostra, assim como o uso de acessórios especiais de introdução da amostra.

Poucas técnicas analíticas permitem a introdução direta de amostras sólidas, entre elas, as mais tradicionais são a espectrometria de emissão ótica com fonte de centelha (SS OES), a espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF) e a análise por ativação de nêutron (NAA).<sup>23</sup> A espectrometria absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) também pode ser empregada para a análise direta de sólidos, desde que se utilize um acessório especial, o amostrador de sólidos para a introdução da amostra. Outras técnicas que podem ser utilizadas são a ablação a laser e a vaporização eletrotérmica acopladas a ICP OES e/ou a ICP-MS.

Roduskin *et al.*<sup>27</sup> apresentaram um estudo comparativo entre diferentes métodos de preparo de amostra para análise de carvão. Neste trabalho os autores utilizaram a amostragem direta de sólidos, a decomposição em forno microondas (testando diferentes misturas) e a decomposição por fusão. A análise da amostra sólida foi feita por ICP-MS equipado com um sistema de laser e, a análise das amostras solubilizadas, por ICP-MS e ICP OES. Os resultados obtidos mostraram que a análise direta por ablação a laser permitiu uma quantificação rápida dos elementos presentes no carvão, com um erro de 15 a 20%. Por outro lado, na decomposição em forno microondas, os valores de recuperações foram elevados, para a maioria dos elementos, quando se utilizou a mistura 5 mL de ácido nítrico +1 mL de peróxido de hidrogênio + 0,1 mL de ácido fluorídrico. A decomposição por fusão, no entanto, favoreceu as recuperações para Si, Hf, Cr, W, Zr e Y. Porém, os resultados para a maioria dos elementos voláteis foram significativamente menores, comparando-se com os resultados obtidos através da decomposição em forno microondas.

Na literatura também são relatados trabalhos nos quais os autores utilizaram a espectrometria absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS) para determinar elementos traço em carvão.<sup>34-35</sup> Nestes trabalhos, os autores fizeram estudos quanto à viabilidade da utilização de padrões aquosos de calibração e à necessidade de emprego de modificadores químicos.

### **1.3.5. Análise de suspensões**

Um método alternativo para minimizar os problemas referentes à amostragem direta de sólidos, consiste na introdução da amostra na forma de uma suspensão aquosa de um material finamente pulverizado. Este método proporciona um preparo mais simples da amostra, apresenta baixos riscos de contaminações, minimiza as perdas do analito e utiliza pequenas

quantidades de reagentes. Além disso, permite o uso de amostradores automáticos, pipetadores e atomizadores disponíveis para amostras líquidas.

Contudo, se a amostra for introduzida por nebulização pneumática, deve-se ter um cuidado especial, utilizando assim, um nebulizador para alto teor de sólidos dissolvidos,<sup>36</sup> como é o caso dos nebulizadores tipo Babington e tipo V-groove (variação do nebulizador Babington) quando se emprega a técnica de ICP OES e/ou ICP-MS.

A calibração com soluções de calibração aquosas pode ser utilizada se o tamanho das partículas for consideravelmente pequeno.

As desvantagens inerentes a este método estão relacionadas com a falta de homogeneidade na distribuição do analito na amostra, quando se utilizam alíquotas pequenas, e a dificuldade de obtenção de partículas pequenas (em geral  $< 10\mu\text{m}$ ), quando se utilizam as técnicas de ICP OES e/ou ICP-MS. Neste caso, com a moagem excessiva o tempo de preparo das amostras aumenta e também os riscos de contaminações.

A eficácia da análise de suspensões depende de alguns fatores, entre eles, a introdução de uma alíquota representativa da amostra no equipamento. Para isso, é essencial uma agitação eficiente antes da introdução da amostra que pode ser feita por agitação manual, mecânica por efeito vortex, ultra-sônica ou passando-se diretamente uma corrente de gás.<sup>37</sup>

Outro fator crítico no preparo das suspensões está relacionado à estabilidade das mesmas. Para isso, agentes estabilizantes como viscalex, glicerol, surfactantes não iônicos (Triton X-100) e solventes orgânicos (etanol) podem ser utilizados para auxiliar na dispersão das partículas sólidas no líquido. Além disso, o uso do ácido nítrico no preparo das suspensões promove uma extração parcial do analito para a fase líquida.<sup>37</sup>

Hum *et al.*<sup>33</sup> relataram a determinação de metais em carvão por ICP OES e ICP-MS utilizando a amostragem de sólidos na forma de suspensão. Neste trabalho o tamanho da partícula foi reduzido para  $< 10\ \mu\text{m}$ , colocando-se as amostras em frascos contendo esferas de zircônio e um dispersante, que foram agitados durante 12 horas. Os resultados obtidos para os elementos majoritários e traço por ICP OES, foram concordantes com os valores certificados. No entanto, os resultados para alumínio foram menores que os valores certificados e, os autores atribuíram o fato à incapacidade do plasma para atomizar completamente espécies refratárias, como o óxido de alumínio. Na análise feita por ICP-MS os resultados obtidos para os elementos investigados foram exatos, com exceção do U que apresentou valores de concentração mais altos do que os esperados, provavelmente, devido a contaminações.

Em outro trabalho, Silva *et al.*<sup>37</sup> determinaram Pb, Cd e Cu em amostras de carvão na forma de suspensões, por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

(ET AAS). Os autores usaram misturas de diluentes como o HNO<sub>3</sub>, Triton X-100 e etanol para estabilizar e homogeneizar a suspensão antes de introduzi-la diretamente no tubo de grafite. Os autores fizeram uma comparação entre a agitação manual e a agitação ultra-sônica concluindo que ambas forneceram bons resultados, quando o tamanho de partícula foi reduzido para < 37 µm.

### 1.3.6. Extração ácida

Uma outra maneira de preparo de amostra consiste em deixar o sólido finamente dividido em contato com ácido para extrair os elementos de interesse e, após a centrifugação da suspensão, determiná-los diretamente no sobrenadante. Desta forma somente a solução é analisada, evitando a introdução de sólidos no equipamento e o uso de nebulizadores especiais para introdução da amostra, no caso de utilização das técnicas de ICP OES e ICP-MS. Outras vantagens relacionadas à extração ácida são:<sup>23</sup>

- dispensa a utilização de surfactantes uma vez que não é necessário manter uma suspensão homogênea, evitando assim erros devido a diferentes taxas de sedimentação;
- baixo consumo de ácidos;
- maior tolerância ao tamanho de partícula uma vez que somente o sobrenadante é introduzido;
- princípio do frasco único, onde a amostra é preparada diretamente nos frascos, evitando perdas e contaminações;
- minimiza efeito de matriz;
- utilização de padrões aquosos de calibração.

Collasiol *et al.*<sup>38</sup> relataram a utilização da extração ácida para determinar Hg em amostras de solos e sedimentos por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). Os autores utilizaram uma solução de HNO<sub>3</sub> 30% v/v para a extração do analito. Através da metodologia desenvolvida, os autores obtiveram boas concordâncias entre os resultados obtidos e os valores certificados.

Maia *et al.*<sup>39</sup> compararam a extração ácida com a análise direta de suspensão para a determinação de Cd, Hg, Pb e TI em amostras de carvão e cinzas de carvão por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). Neste trabalho, as suspensões foram colocadas em

banho ultra-sônico e depois, em banho de vapor (60 °C) por 60 e 120 minutos, respectivamente. Após resfriamento o volume foi completado (concentração final de ácido nítrico de 5% v/v), as suspensões foram deixadas em repouso por 24 horas, centrifugadas e os analitos determinados no sobrenadante. Os resultados obtidos pela extração ácida e pela análise direta de suspensão foram semelhantes e independentes do tamanho de partícula, especialmente para o Pb, o qual foi eficientemente extraído. No entanto, as recuperações para o Tl e Cd variaram de 20% e 73% respectivamente, nas amostras com tamanhos de partícula entre 60-90 µm. Para tamanhos de partículas menores ( $\leq 36$  µm) as recuperações aumentaram, 37% para o Tl e 82% para o Cd.

#### **1.3.6.1. A aplicação da irradiação ultra-sônica**

Ultra-sons são ondas mecânicas que se propagam em ciclos sucessivos de compressão e rarefação sendo transmitidas através de qualquer substância sólida, líquida ou gasosa, que possua propriedades elásticas.<sup>40</sup> As ondas ultra-sônicas se propagam com frequências superiores às percebidas pelo ouvido humano.<sup>41</sup>

Os ultra-sons possuem uma gama de aplicação, podendo ser utilizados em áreas distintas, como na Medicina (esterilizações, fisioterapia), na Biologia (ruptura de células), na Odontologia (canais dentários), na Engenharia (perfurações, limpeza de metal), na Química (limpeza de materiais e preparo de amostras) e, em outras aplicações diversas como na emulsificação de cosméticos e alimentos, na produção de polímeros, na soldagem de plásticos, entre várias outras.<sup>40-41</sup> Para cada um destes diferentes usos citados, as frequências empregadas irão depender do objetivo a ser alcançado, podendo ser empregadas altas e baixas frequências.

Entre os dispositivos para a aplicação do ultra-som, os mais utilizados são o banho de ultra-som e a sonda ultra-sônica. Os banhos ultra-sônicos podem ser caracterizados como recipientes metálicos onde no seu interior são acoplados transdutores piezelétricos que oscilam em determinada frequência. As sondas ultra-sônicas no entanto, são equipamentos constituídos de dois módulos, uma fonte que gera a corrente alternada (calibrada para gerar ondas ultra-sônicas de uma dada frequência) e uma sonda, construída de materiais resistentes que contém o transdutor e o amplificador.<sup>41</sup> As sondas ultra-sônicas são mais vantajosas do que os banhos, uma vez que elas focalizam sua energia em uma zona localizada da amostra, fornecendo desse modo uma cavitação (processo pelo qual as bolhas de vapor se formam, crescem e sofrem colapso) mais eficiente no líquido.<sup>42</sup>



Em alguns casos, a extração ácida auxiliada por ultra-som é uma alternativa rápida, econômica e eficiente, quando relacionada às técnicas convencionais de extração e, às vezes, pode até mesmo se igualar à extração auxiliada por microondas e à extração por fluido supercrítico.<sup>42</sup> Esse tipo de radiação fornece grande ajuda no pré-tratamento de amostras sólidas pois facilita e acelera operações tais como, a extração de compostos orgânicos e inorgânicos, dispersão de suspensões, homogeneização, nebulização e limpeza.

O ultra-som gera o processo de cavitação que provoca um aumento significativo na temperatura. Esta alta temperatura combinada com a energia oxidativa dos radicais livres gerados durante a sonólise do solvente (se o meio for aquosos) resultam em um alto poder extrativo.<sup>42-43</sup>

A extração ácida assistida por ultra-som tem demonstrado ser uma ferramenta atrativa e promissora na extração de um número variado de analitos de diferentes tipos de amostras sólidas, entre elas amostras de solo e sedimento,<sup>38</sup> carvão,<sup>39</sup> vegetais,<sup>44-45</sup> plantas,<sup>46</sup> entre outras.

#### **1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM CARVÃO**

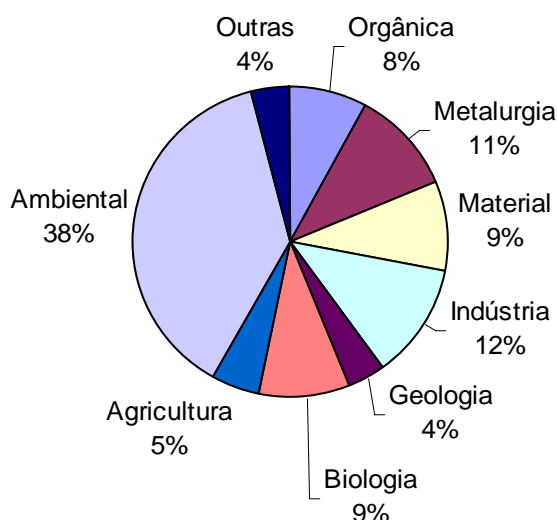
Diferentes técnicas analíticas são utilizadas para determinar metais em carvão, entre as quais podem ser citadas a espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS),<sup>47</sup> ET AAS,<sup>48</sup> ICP OES,<sup>27, 29</sup> ICP-MS,<sup>27-28</sup> ETV-ICP OES,<sup>49</sup> ETV-ICP-MS,<sup>39</sup> espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica e geração de vapor frio (CVG-ETV-ICP-MS),<sup>50</sup> espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS),<sup>34</sup> XRF,<sup>51</sup> espectrometria de absorção atômica por geração de hidreto (HG AAS),<sup>52</sup> espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por ablação a laser (LA-ICP-MS).<sup>53</sup> A Tabela VI apresenta algumas aplicações destas diferentes técnicas, encontradas na literatura, para determinar metais em amostras de carvão.

**Tabela VI.** Aplicações de diferentes técnicas analíticas para a determinação de metais em carvão.

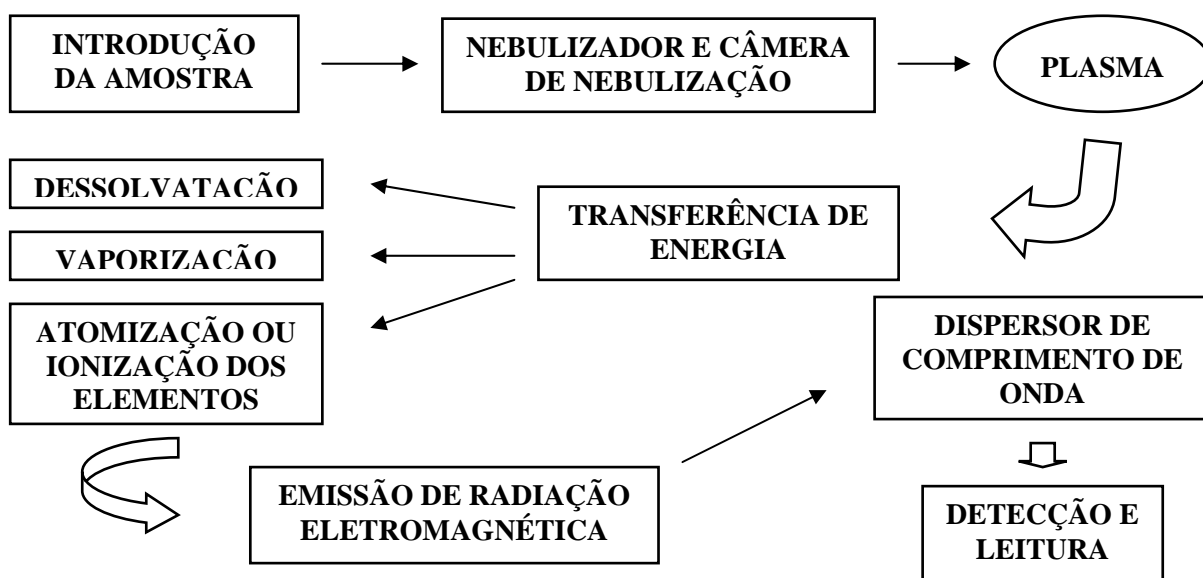
<b>Técnica empregada</b>	<b>Elementos investigados</b>	<b>Forma de preparo da amostra</b>
F AAS <sup>47</sup>	íons Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II)	pré-concentração em resina
ET AAS <sup>48</sup>	Cd	amostras em suspensão
ICP OES <sup>27</sup>	70 elementos traço	amostras decompostas em forno microondas e amostras fundidas
ICP OES <sup>29</sup>	Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	amostras decompostas em forno microondas
ICP-MS <sup>27</sup>	70 elementos traço	amostras decompostas em forno microondas, amostras fundidas e introdução direta da amostra
ICP-MS <sup>28</sup>	Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba e Pb	amostras decompostas em forno microondas
ETV-ICP OES <sup>49</sup>	Ti, Zr, V, Mo, Cr e La	amostras em suspensão
ETV-ICP-MS <sup>39</sup>	Cd, Hg, Pb e TL	amostras em suspensão
CVG-ETV-ICP-MS <sup>50</sup>	As, Ge, Hg, Pb, Sb, Se e Sn	amostras em suspensão
HR-CS AAS <sup>34</sup>	Cd	introdução direta da amostra
XRF <sup>51</sup>	Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Mn, Mg, Ti, e P	amostra moída < 200 mesh
HG AAS <sup>52</sup>	As	amostras em suspensão
LA-ICP-MS <sup>53</sup>	Li, Cd, B, Sn, Sc, Sn, Cr, Sb, Ni, Hg, As, Se, Mo, Pb	introdução direta da amostra

As técnicas de ICP-OES e ICP-MS têm uma ampla escala de uso, pois são técnicas multielementares, sensíveis, precisas, exatas e rápidas. Suas aplicações variam, sendo utilizadas para diferentes tipos de amostras (águas, solo, sedimento, lodos, esgotos de origem industrial ou doméstica, geológicas, biológicas),<sup>54</sup> e, em diferentes áreas, como pode ser observado na Figura 1.

Na técnica de ICP OES, a amostra é normalmente introduzida como uma solução, sendo nebulizada na forma de um fino aerossol que é, posteriormente, transportado para o centro do plasma onde, rapidamente, sofre dessolvatação, vaporização em nível molecular e dissociação em átomos, sendo alguns deles ionizados, tornando-se excitados no plasma para emitir radiação eletromagnética (luz). Esta emissão de radiação aparece, principalmente, na faixa espectral do visível e ultravioleta ocorrendo como linhas discretas, sendo separadas de acordo com seus comprimentos de ondas por um difrator ótico e, posteriormente, sendo então utilizadas para identificação e quantificação dos elementos específicos.<sup>55</sup> A Figura 2 mostra um esquema dos processos envolvidos no ICP OES, desde a introdução da amostra até sua detecção e leitura.



**Figura 1.** Utilização da ICP OES em diferentes áreas de aplicação na Alemanha. Exemplos similares podem ser encontrados na maioria dos outros países no mundo. Adaptada de Nolte, J.<sup>56</sup>



**Figura 2.** Processos envolvidos no espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Por esta técnica, elementos podem ser determinados em amostras na forma líquida ou sólida. Entretanto, a nebulização de suspensões no plasma requer um tamanho de partícula <math><10 \mu\text{m}</math> e uma distribuição de tamanho de partícula extremamente estreita, para que as propriedades de transporte da suspensão sejam similares ao de uma solução, permitindo a calibração com soluções aquosas.<sup>56</sup> Além disso, é necessário o uso de nebulizadores especiais, do tipo Babington ou V-groove, que são tolerantes a um alto teor de sólidos dissolvidos<sup>54</sup> ou, então, devem ser utilizadas as técnicas acopladas que permitem a introdução de suspensões.

Deste modo, a extração ácida assistida por ultra-som é um método de preparo de amostra bastante atraente para análises de rotina por ICP OES pois, uma vez que a suspensão

é centrifugada, possibilita que a análise seja feita no sobrenadante, permitindo a introdução direta da amostra no equipamento. Com isso, a análise torna-se rápida, simples e a calibração pode ser feita utilizando soluções de calibração aquosas.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia analítica alternativa para a determinação de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn, em amostras de carvão por ICP OES. Para isso, foi utilizada a extração ácida assistida por ultra-som. Os elementos Cd e Se, presentes em baixas concentrações, foram determinados por ICP-MS.

Objetivos específicos:

- estudo da influência dos parâmetros instrumentais do ICP OES como potência de radiofrequência do plasma, vazão do gás de nebulização e vazão do gás auxiliar;
- estudo da influência do tempo de sonicação, da potência da sonda ultra-sônica, de diferentes tempos de extração em ácido nítrico, da granulometria e do aquecimento;
- aplicação da metodologia desenvolvida para a determinação dos elementos estudados em amostras reais de carvão e em materiais de referência certificados de sedimento marinho e de rio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

As análises foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de emissão ótica (ICP OES) modelo Optima™ 2000 DV, da PerkinElmer. Este equipamento realiza medições seqüenciais sendo que o plasma possui vista axial e radial. O aparelho é equipado com monocromador composto de dois dispositivos de dispersão, o prisma Litrow e a grade Echelle. Após a dispersão as radiações são direcionadas para o detector que é do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada). O nebulizador utilizado foi do tipo GemCone® acoplado a uma câmara de nebulização de duplo passo Scott.

Os elementos estudados e suas linhas espectrais foram os seguintes: As (188,979 nm), Co (231,160 nm), Cu (327,393 nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220,353 nm), V (292,464 nm) e Zn (213,857 nm). As linhas espectrais escolhidas são baseadas em estudos anteriores já realizados para estes elementos no ICP OES.<sup>54</sup> Os parâmetros instrumentais utilizados são apresentados na Tabela VII, sendo que alguns deles foram otimizados (vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar e potência de radiofrequência) e, outros selecionados conforme recomendação do fabricante.

**Tabela VII.** Parâmetros instrumentais do ICP OES

Parâmetros instrumentais	ICP OES
Potência de radiofrequência*	1400 W
Vazão do gás principal	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar*	0,2 L min <sup>-1</sup> (Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn); 0,3 L min <sup>-1</sup> (As e Pb)
Vazão do gás de nebulização*	(As,Co,Ni,Pb) 0,6 (Mn,V,Zn) 0,7 (Cu) 0,8 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	GemCone®
Câmara de nebulização	Scott Rytón
Injetor	Alumina
Processamento do sinal	Área (5 pontos por pico para As, 7 pontos por pico para Co, Cu, Pb, Mn, Ni e Zn e 8 pontos por pico para V)
Resolução	Alta
Tempo de integração	Automático, mínimo 1 s, máximo 2 s
Vazão da amostra	1,5 mL min <sup>-1</sup>
Replicatas	2
Correção de fundo	2 pontos

\*parâmetros otimizados

Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. Ar comprimido foi utilizado como gás de corte do plasma. Nitrogênio de grau analítico 99,999% (White Martins-Praxair) foi usado como gás de purga do sistema ótico do espectrômetro.

Para a análise dos elementos Cd e Se utilizou-se um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan 6000 (Perkin-Elmer). Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na tabela VIII.

**Tabela VIII.** Parâmetros instrumentais do ICP-MS

<b>Parâmetros instrumentais</b>	<b>ICP-MS</b>
Amostrador e “skimmer”	Platina
Vazão do gás principal	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás intermediário	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,98 L min <sup>-1</sup>
Potência do gerador RF	1125 W
Modo de varredura	Peak Hopping
Resolução	0,7 amu (10% altura do pico)
Varreduras por leitura	3
Leituras por replicata	1
replicatas	5
Unidade de medida	cps
“Auto lens”	“On”

Um homogeneizador/disruptor da UNIQUE foi utilizado como fonte de ultra-som. O homogeneizador é equipado com uma ponteira à base de titânio. Centrífuga modelo BE-4004 (BIOENG) foi utilizada para centrifugação das suspensões. Banho de vapor da marca De Leo foi utilizado para aquecimento das amostras e uma estufa marca De Leo para secagem das amostras. Para decomposição das amostras foi utilizado forno microondas modelo MDS 2000 (CEM), equipado com 12 tubos de perfluoroalcoxi (PFA) e bloco digestor (Tecnal, Piracicaba, São Paulo) com bombas confeccionadas em PTFE.

### **3.2. MATERIAIS E REAGENTES**

Todos os reagentes utilizados no trabalho eram de grau analítico. Os ácidos nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% (m/m), fluorídrico (HF) 40% (m/m), clorídrico (HCl) 37% (m/m) e o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% (m/m) eram procedentes da Merck. O HNO<sub>3</sub> foi destilado abaixo

do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Hans Küner). Água desionizada purificada em sistema Milli-Q<sup>®</sup>, com resistividade de  $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , foi utilizada para o preparo das soluções. As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada analito em solução de  $\text{HNO}_3$ . A concentração de  $\text{HNO}_3$  nas soluções de calibração foi variada em função de obter semelhança com a solução da amostra.

Todos os frascos e vidrarias utilizados neste trabalho, seja para estocagem das amostras ou preparo das curvas de calibração, foram previamente descontaminados em solução de  $\text{HNO}_3$  10% v/v por 120 horas ou em solução de  $\text{HNO}_3$  50% v/v por 48 horas. Após, os frascos foram lavados e enxaguados várias vezes com água desionizada. Os frascos do forno microondas foram devidamente descontaminados com a mesma mistura ácida utilizada para a decomposição das amostras, seguindo o programa de limpeza do equipamento. Os frascos do bloco digestor no entanto, foram devidamente descontaminados com a mesma mistura ácida, temperatura e tempo de decomposição empregado para as amostras. As peneiras confeccionadas em malha de poliéster foram descontaminadas em  $\text{HNO}_3$  3% v/v, por no mínimo 48 h, sendo posteriormente lavadas e enxaguadas com água desionizada.

Os materiais de referência certificados de carvão analisados foram SARM 18, SARM 19 e SARM 20 (AS Bureau of Standards), procedentes de diferentes locais da África do Sul, 1632a (National Bureau of Standards) procedente da Pensilvânia e 1635 do NIST (National Institute of Standards and Technology), procedente do Colorado.

As amostras reais de carvão utilizadas neste trabalho são procedentes de minas dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Estas amostras vieram das cidades de Candiota, Capivari de Baixo e Figueira, respectivamente.

Dois diferentes materiais de referência certificados de sedimento foram analisados: marinho MESS-3 do NRCC (National Research Council of Canada) procedente do mar de Beaufort, Canadá e de rio SRM 8704 - Buffalo River do NIST procedente do rio Buffalo, Nova York.

Informações adicionais sobre os materiais de referência certificados de carvão, amostras reais de carvão e os materiais de referência certificados de sedimento, encontram-se detalhados nos Anexos A, B e C, respectivamente.



### **3.3. PREPARO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS E DAS AMOSTRAS REAIS**

O teor de umidade dos materiais de referência certificados e das amostras reais foi determinado pelo seu aquecimento em estufa a 100 °C por 2 horas com posterior esfriamento em dessecador até alcançar peso constante.

As suspensões foram preparadas pesando-se cerca de 0,2 g de amostra (em balança analítica com precisão de 0,1 mg) para frascos de polipropileno com tampa e capacidade de 50 mL. O HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado (4,5 mL), as amostras foram deixadas em repouso e, após, o volume foi completado com água desionizada para uma concentração de HNO<sub>3</sub> 30% v/v. As suspensões foram homogeneizadas utilizando a sonda ultra-sônica. Após este procedimento, o volume foi completado para 30 mL (concentração final de HNO<sub>3</sub> 15% v/v) e as suspensões centrifugadas a 3000 rpm por 30 minutos. Posteriormente, para a realização da medida foram retiradas alíquotas do sobrenadante. Na otimização da potência de radiofrequência, vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar do equipamento de ICP OES, potência e tempo de sonicação da sonda ultra-sônica, o tempo de repouso foi de 45 minutos e, a potência da sonda e tempo de sonicação foram 50 W e 60 segundos, respectivamente. As suspensões foram preparadas em triplicata para todas as análises.

Na investigação da influência do tempo de extração em HNO<sub>3</sub> o preparo das suspensões foi o mesmo descrito acima, com exceção que o tempo de extração em HNO<sub>3</sub> concentrado variou de 45 minutos, 15, 24 e 48 horas (potência da sonda 70 W e tempo de sonicação 60 s).

O material de referência certificado 1632a, foi utilizado no estudo da influência do tamanho de partícula na extração dos analitos. O material foi moído em gral de ágata e peneirado através de peneiras confeccionadas em poliéster com diferentes tamanhos de partícula: <250 µm, <150 µm, <121 µm e <45 µm. As suspensões foram preparadas, conforme já descrito anteriormente, e ficaram em repouso por 24 horas.

Na investigação do efeito do aquecimento na extração dos analitos (tamanho de partícula < 45 µm) os materiais foram colocados no banho de vapor por 2 horas a uma temperatura de 80 °C e após ficaram 24 horas em repouso.

Para a determinação de Cd e Se nos materiais de referência certificados de carvão por ICP-MS, alíquotas foram retiradas do sobrenadante e diluídas 10 e 20 vezes, antes da leitura.

As suspensões dos materiais de referência certificados de sedimento foram preparados conforme descrito acima, entretanto, a massa empregada foi 0,15 g e o tempo de centrifugação de 10 minutos.

Para a decomposição dos materiais de referência certificados de carvão no bloco digestor, foram pesados 0,20 g do material para frascos de PTFE, sendo utilizada uma mistura ácida de 4 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HCl + 3 mL de HF.<sup>57</sup> Os frascos foram deixados semi-abertos para a liberação dos vapores e, em seguida, submetidos ao programa de aquecimento de 12 horas a 160 °C. Após o resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno sendo, posteriormente, o volume completado para 30 mL com água desionizada.

Para a decomposição dos materiais de referência certificados de carvão e das amostras reais em forno microondas, foram pesadas massas de 0,15 g e, após, foi adicionada uma mistura ácida de 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mL de HF.<sup>27</sup> Primeiramente, foi adicionado o HNO<sub>3</sub>, os frascos foram deixados em repouso e, depois, submetidos ao programa de aquecimento, conforme recomendado pelo fabricante (Tabela IX). Após resfriamento adequado, os frascos foram abertos e adicionou-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o HF. Os frascos ficaram em repouso por 1 hora e depois retornaram para o forno microondas para o segundo estágio do programa de decomposição. Após resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno e o volume ajustado a 25 mL com água desionizada.

**Tabela IX.** Programa de decomposição dos materiais de referência certificados de carvão e das amostras reais, em forno de microondas

<b>Estágio 1</b>			
<b>Etapas</b>	1	2	3
<b>Potência (%)</b> *	70	70	70
<b>Tempo (minutos)</b>	15	15	15
<b>Resfriamento (minutos)</b>	5	5	5
<b>Estágio 2**</b>			
<b>Etapas</b>	1	2	3
<b>Potência (%)</b> *	70	70	70
<b>Tempo (minutos)</b>	15	15	20
<b>Resfriamento (minutos)</b>	5	5	15

\* referente a uma potência total de 630 Wats e a utilização de 6 frascos reacionais

\*\* adição dos reagentes restantes

### 3.4. CÁLCULOS ESTATÍSTICOS E CÁLCULOS DAS RECUPERAÇÕES

Neste trabalho dois tipos de teste t foram aplicados, o teste *t-student* e o teste t que faz comparação entre duas médias.<sup>58</sup>

O teste *t-student* foi aplicado nos materiais de referência certificados de carvão para verificar se os resultados encontrados através da metodologia de extração proposta, diferiam significativamente dos resultados conhecidos (certificados), dentro de um intervalo de confiança de 95%. A Fórmula I, foi aplicada para o cálculo do t experimental ( $t_e$ ), sendo este valor comparado com o valor crítico de t ( $t_c$ ). Nesta fórmula,  $\bar{x}$  é média aritmética obtida na medida,  $\mu$  é o valor conhecido,  $n$  é o número de replicatas e  $s$  o desvio padrão da medida.

$$t_e = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n/s} \quad (\text{I})$$

Para a comparação dos resultados obtidos entre a metodologia de extração desenvolvida e a decomposição em forno microondas (tanto para os materiais de referência certificados de carvão quanto para as amostras reais de carvão), utilizou-se o teste t que faz a comparação entre duas médias, para assim verificar se existiam diferenças significativas em um intervalo de confiança de 95%. As Fórmulas II e III foram aplicadas para o cálculo do  $t_e$ . Nestas fórmulas,  $n_1$  e  $n_2$  são o número de replicatas,  $s_1$  e  $s_2$  são os desvios padrão das médias a serem comparadas,  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  são as médias aritméticas de cada método e  $s$ , o desvio padrão combinado.

$$s^2 = \frac{\{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2\}}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (\text{II})$$

$$t_e = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \quad (\text{III})$$

No primeiro caso (Fórmula I),  $t_e$  possui  $n - 1$  graus de liberdade e, o  $t_c$  utilizado foi 4,30. No segundo caso (Fórmula III),  $t_e$  possui  $n_1 + n_2 - 2$  graus de liberdade sendo o  $t_c$  utilizado 2,78. Estes valores são tabelados para um intervalo de confiança de 95%. Quando o valor de  $t_e$  excede o valor de  $t_c$ , a hipótese de nulo é rejeitada, significando que os valores podem ser considerados significativamente diferentes para aquele nível de confiança.

O cálculo das recuperações de cada analito investigado leva em consideração o seu valor de referência certificado como sendo 100%.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES

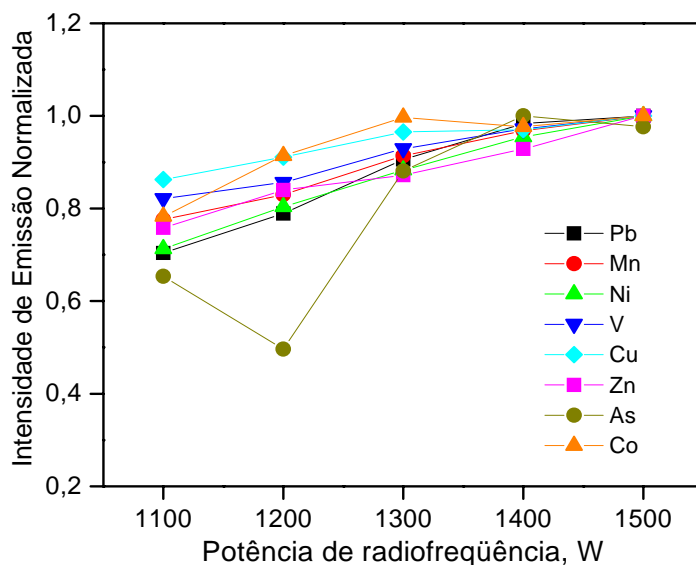
Primeiramente, os parâmetros relacionados ao equipamento de ICP OES como potência de radiofrequência, vazão do gás auxiliar e vazão do gás de nebulização, foram otimizados com a suspensão (sobrenadante) preparada com o material de referência certificado SARM 20.

Para a otimização da potência de radiofrequência, fixou-se a vazão do gás de nebulização e a vazão do gás auxiliar. As potências variaram de 1100 a 1500 W. Com a potência de radiofrequência já otimizada, fixou-se a mesma e também a vazão do gás auxiliar e variou-se ,então, a vazão do gás de nebulização de 0,4 a 1,0 L min<sup>-1</sup>. Após a escolha da melhor vazão para cada elemento, as mesmas foram fixadas juntamente com a potência de radiofrequência e variou-se então a vazão do gás auxiliar de 0,1 a 0,6 L min<sup>-1</sup>. Cabe aqui salientar, que o equipamento de ICP OES utilizado neste trabalho, permite que se utilizem vazões e/ou potências diferentes para cada elemento durante a mesma medida.<sup>59</sup>

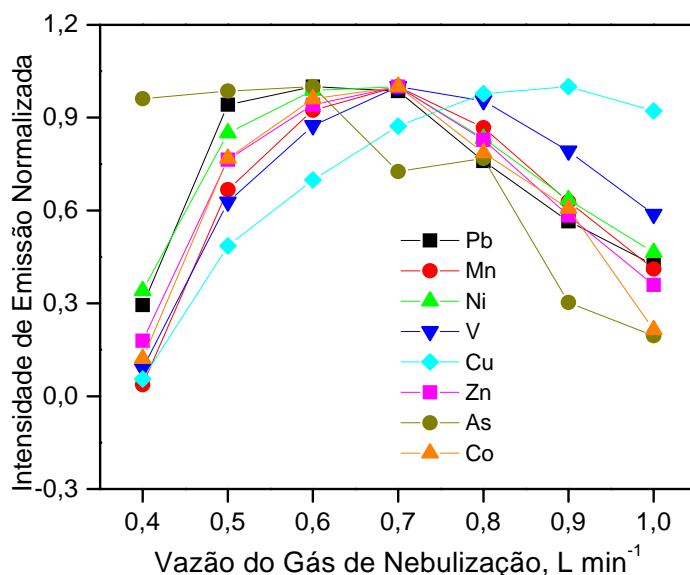
Na Figura 3 está apresentada a influência da potência de radiofrequência na intensidade de emissão normalizada dos elementos estudados. Pode-se observar na Figura 3 que, com exceção do As, a potência 1500 W produziu as maiores intensidades de sinal de emissão para todos os elementos. No entanto, a potência selecionada foi 1400 W, uma vez que nesta potência o As, elemento presente em mais baixa concentração, era favorecido. Como pode ser observado nesta figura, o sinal de emissão dos elementos aumenta com o aumento da potência. Este fato provavelmente ocorre, pela obtenção de um plasma mais quente quando se utilizam potências mais altas, resultando em maiores quantidades de átomos ou íons ionizados, ocasionando um aumento no sinal de emissão dos elementos.<sup>55</sup>

A Figura 4 mostra a influência da vazão do gás de nebulização na intensidade de emissão normalizada para os elementos em estudo. Pela análise da figura, observa-se que com o aumento da vazão do gás de nebulização ocorre um aumento na intensidade de emissão dos elementos até atingir um valor máximo e, após este valor, ocorre um decréscimo na intensidade. Este efeito pode ser explicado pelo fato que, ao se utilizar vazões mais altas, o tempo de residência das espécies dos analitos no plasma diminui e também ocorre o esfriamento do plasma, reduzindo a quantidade de átomos e espécies ionizadas.<sup>56</sup>

Assim, as vazões do gás de nebulização que proporcionaram intensidades de emissão máximas para os elementos foram  $0,6 \text{ L min}^{-1}$  para As, Co, Ni e Pb;  $0,7 \text{ L min}^{-1}$  para Mn, V e Zn e  $0,8 \text{ L min}^{-1}$  para Cu, sendo estes valores escolhidos para as otimizações seguintes.

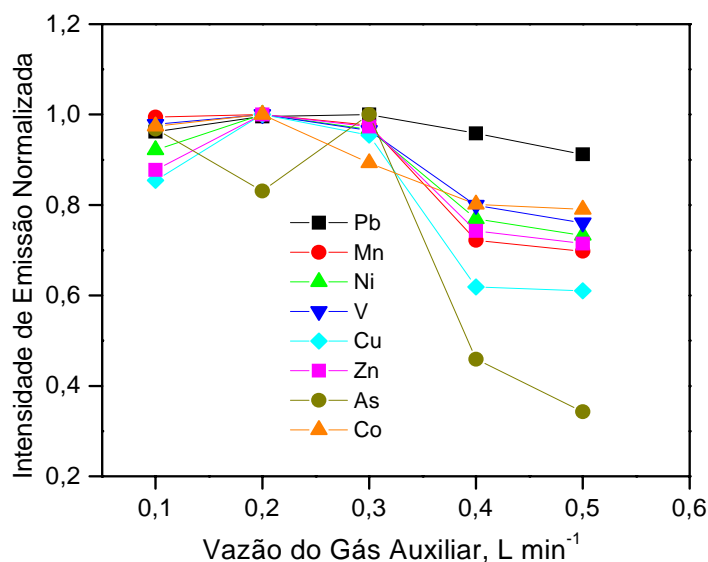


**Figura 3.** Influência da potência de radiofrequência na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado SARM 20 (0,2 g em 30 mL,  $\text{HNO}_3$  15% v/v, potência da sonda 50 W, tempo de sonicação 60 s); vazão do gás de nebulização de  $0,7 \text{ L min}^{-1}$ , vazão do gás auxiliar de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$ . Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito.



**Figura 4.** Influência da vazão do gás de nebulização na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado SARM 20 (0,2 g em 30 mL,  $\text{HNO}_3$  15% v/v, potência da sonda 50 W, tempo de sonicação 60 s); potência de 1400 W, vazão do gás auxiliar de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$ . Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito.

A Figura 5 representa a influência da vazão do gás auxiliar na intensidade de emissão dos elementos investigados. A figura mostra que a vazão que produziu as intensidades de emissão mais elevadas foi de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$ , praticamente para todos os elementos, com exceção do Pb e As que apresentaram valores mais elevados com uma vazão de  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ . Deste modo, estes valores foram selecionados para as determinações posteriores.



**Figura 5.** Influência da vazão do gás auxiliar na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 20 (0,2 g em 30 mL,  $\text{HNO}_3$  15% v/v, potência da sonda 50 W, tempo de sonicação 60 s); potência de radiofrequência de 1400 W, vazão do gás de nebulização de  $0,6 \text{ L min}^{-1}$  (As, Co, Ni e Pb)  $0,7 \text{ L min}^{-1}$  (Mn, V e Zn) e  $0,8 \text{ L min}^{-1}$  para (Cu). Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito.

Dos parâmetros estudados, observou-se que a vazão do gás auxiliar exerce menor influência sobre o sinal do analito, para a maioria dos elementos, se comparada com a vazão do gás de nebulização. Este fato pode ser explicado provavelmente pela função que ambos desempenham no equipamento, enquanto o gás auxiliar tem por função dar um formato adequado ao plasma mantendo-o na ponta da tocha, evitando assim que a mesma sofra processo de fusão,<sup>54</sup> o gás de nebulização, no entanto, tem a importante função de transportar por arraste, o aerossol da amostra até o centro do plasma.<sup>55</sup> Os parâmetros instrumentais do ICP OES otimizados para os elementos investigados estão apresentados na Tabela X.

**Tabela X.** Parâmetros instrumentais do ICP OES otimizados para os elementos Pb, Mn, Ni, V, Cu, Zn, As e Co

<b>Elemento</b>	<b>Potência de radiofrequência (W)</b>	<b>Vazão do gás de nebulização (L min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vazão do gás auxiliar (L min<sup>-1</sup>)</b>
<b>Pb</b>	1400	0,6	0,3
<b>Mn</b>	1400	0,7	0,2
<b>Ni</b>	1400	0,6	0,2
<b>V</b>	1400	0,7	0,2
<b>Cu</b>	1400	0,7	0,2
<b>Zn</b>	1400	0,8	0,2
<b>As</b>	1400	0,6	0,3
<b>Co</b>	1400	0,6	0,2

#### **4.2. OTIMIZAÇÃO DA POTÊNCIA DA SONDA E TEMPO DE SONICAÇÃO**

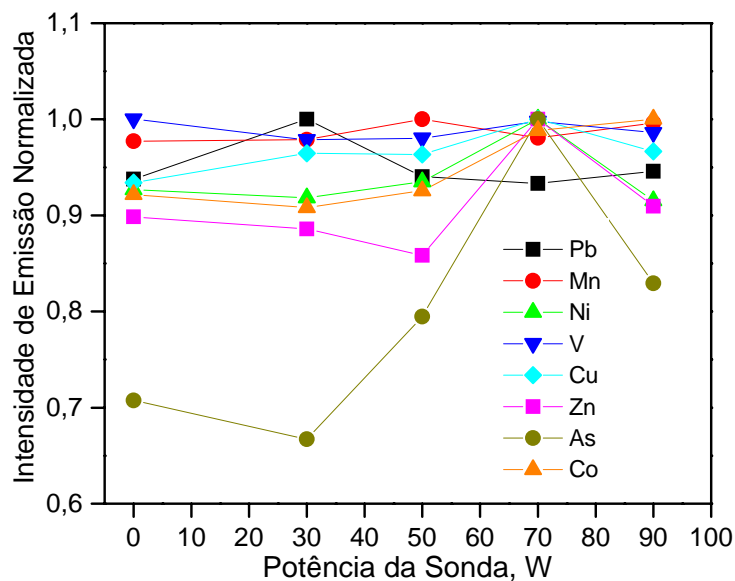
Para a otimização da potência da sonda e tempo de sonicação utilizou-se o material de referência certificado SARM 19. Primeiramente otimizou-se a potência da sonda fixando o tempo de sonicação em 60 segundos e variando a potência. Uma vez otimizada a potência, o valor desta foi fixado, e otimizou-se o tempo de sonicação.

Os resultados que mostram a influência destes parâmetros sobre o sinal de emissão dos analitos estão apresentados nas Figuras 6 e 7.

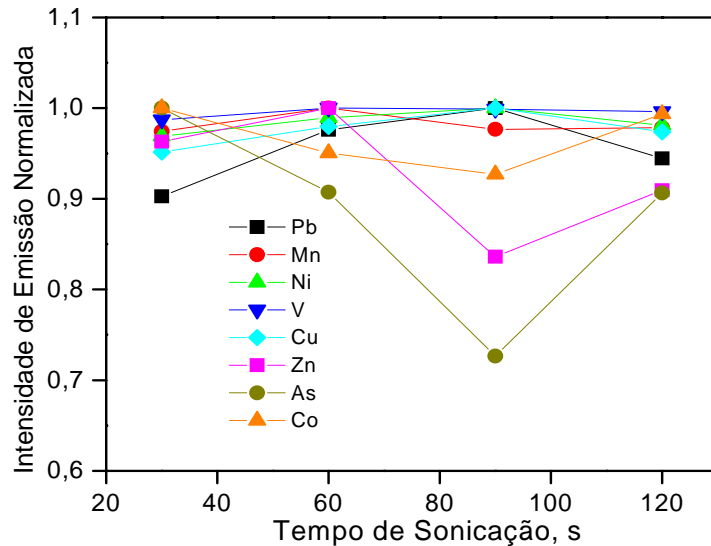
A análise da Figura 6 mostra que uma potência de sonicação de 70 W aumenta a intensidade do sinal de emissão para a maioria dos elementos (As, Co, Cu, Ni, V, Zn), favorecendo a sua extração. Assim, foi escolhido este valor para as próximas medidas.

Durante a aplicação do ultra-som observou-se que para potências maiores que 70 W ocorria um leve aumento na temperatura externa dos frascos que continham a amostra. Este fato pode estar relacionado com a diminuição do sinal de emissão de alguns elementos a partir desta potência, provavelmente, devido ao início de perdas provocadas pelo aquecimento.

Na Figura 7 pode-se observar que um tempo de 60 s, favorece a extração para vários elementos. O tempo de sonicação de 60 s foi escolhido pois proporcionou um menor desvio padrão relativo (RSD) das medidas. Esta escolha também foi baseada no fato que, tempos maiores do que 60 s provocavam um aquecimento da sonda interrompendo o seu funcionamento.



**Figura 6.** Efeito da potência de sonicação na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 19 (0,2 g em 30 mL, HNO<sub>3</sub> 15% v/v, potência de 1400 W, vazão do gás de nebulização de 0,6 L min<sup>-1</sup> (As, Co, Ni e Pb) 0,7 L min<sup>-1</sup> (Mn, V e Zn) e 0,8 L min<sup>-1</sup> (Cu), vazão do gás auxiliar 0,2 L min<sup>-1</sup> (Co, Cu, Mn, Ni, V e Zn) 0,3 L min<sup>-1</sup> (As e Pb). Tempo de sonicação de 60s. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito.



**Figura 7.** Efeito do tempo de sonicação na intensidade de emissão normalizada para As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn no material de referência certificado SARM 19 (0,2 g em 30 mL, HNO<sub>3</sub> 15% v/v, potência de 1400 W, vazão do gás de nebulização de 0,6 L min<sup>-1</sup> (As, Co, Ni e Pb) 0,7 L min<sup>-1</sup> (Mn, V e Zn) e 0,8 L min<sup>-1</sup> (Cu), vazão do gás auxiliar 0,2 L min<sup>-1</sup> (Co, Cu, Mn, Ni, V e Zn) 0,3 L min<sup>-1</sup> (As e Pb). Potência da sonda 70 W. Os sinais foram normalizados dividindo-se os sinais de emissão pelo maior deles, para cada analito.



### 4.3. FIGURAS DE MÉRITO

As figuras de mérito estão apresentadas na Tabela XI. O limite de detecção do método (LOD) foi calculado como três vezes o desvio padrão ( $3s$ ) de 10 medidas consecutivas do sinal do branco dividido pela inclinação da reta da curva de calibração, para 0,2 g de amostra em 30 mL de solução. Observa-se nesta tabela que os coeficientes de correlação ( $r$ ) ficaram todos acima de 0,999 no intervalo de calibração investigado e, os limites de detecção (LOD) dos analitos ficando todos mais baixos do que as menores concentrações obtidas para cada analito na suspensão.

**Tabela XI.** Parâmetros de correlação linear ( $r$ ), limites de detecção (LOD) e intervalos de calibração obtidos para soluções analíticas de Pb, Mn, Ni, V, Cu, Zn, As, Co, Cd e Se em HNO<sub>3</sub> 15% v/v, pelas técnicas de ICP OES e ICP-MS.

ICP OES	
<b>Curva de Calibração (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	As e Cu (10-240) Co (2,5-80), Mn e Zn (25-600), Ni (10-180), Pb e V (10-320)
<b>Coefficiente de Correlação (<math>r</math>)</b>	As (0,99959), Co (0,99989), Cu (0,99994), Mn (0,99997), Ni (0,99962), Pb (0,99938), V (0,99996), Zn (0,99932)
<b>Limite de Detecção (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	As (1,0), Co (0,1), Cu (0,1), Mn (0,01), Ni (0,2), Pb (1,1), V (0,3), Zn (0,2)
ICP-MS	
<b>Curva de Calibração (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	Cd e Se (1-150)
<b>Coefficiente de Correlação (<math>r</math>)</b>	Cd (0,99994), Se (0,99997)
<b>Limite de Detecção (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	Cd (0,005) e Se (0,01)

### 4.4. A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO EM ÁCIDO NÍTRICO

Os parâmetros otimizados anteriormente foram utilizados na análise do material de referência certificado SARM 19. Um tempo de repouso de 45 minutos mostrou-se ineficiente para lixiviação dos elementos investigados e, por este motivo, decidiu-se fazer um estudo para diferentes tempos de extração em ácido nítrico. Os tempos testados foram 45 minutos, 15, 24 e 48 horas. Os tempos de 24<sup>33</sup> e 48<sup>52</sup> horas foram baseados em estudos relatados na literatura. Entretanto, os tempos de 45 minutos e 15 horas foram selecionados para representar tempos mínimo e intermediário de contato com ácido. Os resultados apresentados na Tabela XII sugerem que o aumento do tempo em HNO<sub>3</sub> concentrado, favoreceu a extração de alguns

elementos como As, Mn, Pb, Zn e V. No entanto, para outros elementos como Co, Cu e Ni, este fator praticamente não teve influência sobre os resultados encontrados. Para as investigações posteriores optou-se pelo tempo de 24 horas uma vez que um tempo de extração mais longo, isto é, de 48 h, não proporcionou um aumento significativo nos valores de concentrações obtidos (com exceção do As) e, provavelmente, um tempo de extração maior não aumentaria as concentrações.

**Tabela XII.** Análise do material de referência certificado SARM 19 por ICP OES. Tempo de 45 minutos, 15, 24 e 48 horas em HNO<sub>3</sub> concentrado, 0,2 g em 30 mL, extração assistida por ultra-som em HNO<sub>3</sub> 30% v/v, potência da sonda 70 W e tempo de sonicação de 60s, concentração final HNO<sub>3</sub> 15% v/v.

<b>Elemento</b>	<b>T45 min</b>	<b>T15 h</b>	<b>T24 h</b>	<b>T48 h</b>	<b>Valor</b>
	<b>µg g<sup>-1</sup></b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>	<b>Certificado µg g<sup>-1</sup></b>
<b>Pb</b>	14 (1) <sup>a</sup>	15 (2)	16,9 (0,2)	17 (1)	20 (17-23) <sup>b</sup>
<b>Mn</b>	106 (2)	108 (1)	116 (2)	118 (3)	157 (143-168)
<b>Ni</b>	9,2 (0,2)	9,3 (0,4)	10,4 (0,4)	10,4 (0,4)	16 (13-20)
<b>V</b>	16,1 (0,3)	16 (1)	18,4 (0,1)	18,5 (0,3)	35 (33-37)
<b>Cu</b>	9,0 (0,2)	9,2 (0,1)	9,5 (0,1)	9,5 (0,2)	13 (11-14)
<b>Zn</b>	6,8 (0,3)	6,9 (0,1)	8,7 (0,3)	8,2 (0,1)	12 (12-16)
<b>As</b>	2,9 (0,2)	3,1 (0,1)	5 (1)	7 (2)	7 (6-8)
<b>Co</b>	2,8 (0,1)	2,9 (0,4)	3,3 (0,3)	3,3 (0,1)	5,6 (5,0-6,6)

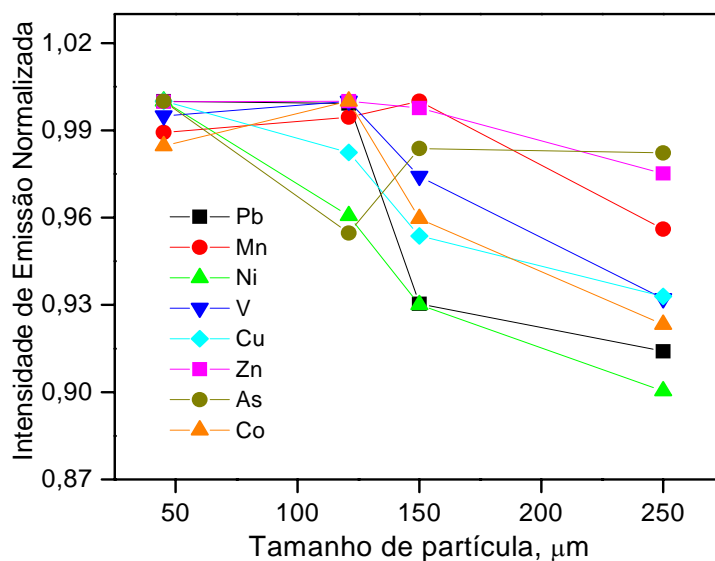
<sup>a</sup> os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); <sup>b</sup> intervalos de confiança

#### 4.5. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E DO AQUECIMENTO

Com o objetivo de verificar se a redução do tamanho de partícula afetaria os resultados obtidos, as seguintes granulometrias foram avaliadas para o material de referência certificado 1632a: <250, <150, <121 e <45 µm. Este material foi escolhido por apresentar a maior granulometria, ou seja, 250 µm.

Este estudo está apresentado na Figura 8. A figura mostra que para granulometrias menores as intensidades dos sinais de emissão são maiores para a maioria dos elementos avaliados. Esta tendência já era esperada, uma vez que teoricamente,<sup>60-61</sup> os analitos são mais facilmente extraídos de amostras com partículas menores devido ao aumento da área superficial que facilita o contato com o ácido. Pode-se observar que para As, Cu, Ni e Pb, os valores máximos de emissão foram obtidos para uma granulometria <45 µm, enquanto que uma granulometria <121 µm forneceu valores mais altos de emissão para Co, V, e Zn. A

granulometria <45  $\mu\text{m}$  foi escolhida para as análises posteriores, uma vez que favoreceu um maior número de elementos.



**Figura 8.** Influência do tamanho de partícula na extração de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no material de referência certificado 1632a; 0,2 g em 30 mL; extração assistida por ultra-som em  $\text{HNO}_3$  30% v/v, potência da sonda 70 W e tempo de sonicação de 60s, concentração final de  $\text{HNO}_3$  15% v/v). Tempo de extração de 24 horas.

No estudo anterior, foi observado também, que os valores de concentração obtidos para os elementos na granulometria <45  $\mu\text{m}$ , ficaram abaixo dos valores certificados, com exceção do As. Assim, para análises posteriores, as suspensões dos materiais de referência certificados moídos, foram aquecidos em banho de vapor por 2 horas a 80  $^{\circ}\text{C}$ , com o intuito de aumentar a eficiência de extração.

Os resultados para estas análises encontram-se na Tabela XIII. Estes resultados mostram que, realmente, o aquecimento proporcionou uma extração mais eficiente para a maioria dos analitos determinados, uma vez que o aumento da temperatura favoreceu a solubilização dos materiais de referência certificados.

Os valores de concentração obtidos nos diferentes materiais analisados, mostram que os resultados para Pb, Zn e Co em todos os materiais, Mn nos materiais SARM 20 e 1635, Ni e Cu nos materiais SARM 18, SARM 19, SARM 20 e 1635, V no material 1635, As nos materiais SARM 19, SARM 20 e 1632a, Cd no material 1635 e Se nos materiais SARM 19, SARM 20 e 1635, foram concordantes com os valores certificados, ficando dentro dos intervalos de confiança dos mesmos. Cabe ainda salientar, que os RDSs destes resultados foram relativamente baixos variando de 0,4 a 9,2%.

**Tabela XIII.** Análises dos materiais de referência certificados SARM 18, SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635 por ICP OES. Aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO<sub>3</sub> concentrado; 0,2 g em 30 mL, extração assistida por ultra-som em HNO<sub>3</sub> 30% v/v, potência da sonda 70 W e tempo de sonicação de 60s, concentração final HNO<sub>3</sub> 15% v/v. Tamanho de partícula < 45 µm.

<b>SARM 18 (µg g<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	5 (1) <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>
<b>Mn</b>	19 (3)	22 (21-23) <sup>c</sup>
<b>Ni</b>	10,3 (0,7)	10,8 (10,1-11,5)
<b>V</b>	18,0 (0,1)	23 (21-25)
<b>Cu</b>	5,7 (1,3)	5,9 (5,2-6,4)
<b>Zn</b>	5,3 (0,6)	5,5 (5,2-6,8)
<b>As</b>	<LD	ni <sup>d</sup>
<b>Co</b>	5,5 (0,2)	6,7 (5,5-7,2)
<b>Cd</b>	nd <sup>e</sup>	ni
<b>Se</b>	nd	ni
<b>SARM 19 (µg g<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	17 (1)	20 (17-23)
<b>Mn</b>	141 (4)	157 (143-168)
<b>Ni</b>	14,0 (0,1)	16 (13-20)
<b>V</b>	25,1 (0,1)	35 (33-37)
<b>Cu</b>	11 (1)	13 (11-14)
<b>Zn</b>	13,2 (0,4)	12 (12-16)
<b>As</b>	8,0 (0,2)	7 (6-8)
<b>Co</b>	5,1 (0,1)	5,6 (5-6,6)
<b>Cd<sup>f</sup></b>	0,21 (0,03)	ni
<b>Se<sup>f</sup></b>	1,1 (0,1)	1 <sup>b</sup>
<b>SARM 20 (µg g<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	23,8 (0,4)	26 (20-29)
<b>Mn</b>	79 (2)	80 (77-82)
<b>Ni</b>	24,2 (0,4)	25 (23-26)
<b>V</b>	29 (1)	47 (45-50)
<b>Cu</b>	17,3 (0,3)	18,0 (15-19)
<b>Zn</b>	14 (2)	17 (14-18)
<b>As</b>	5,4 (0,1)	4,7 (4,6-6)
<b>Co</b>	7,8 (0,2)	8,3 (7,6-9)
<b>Cd</b>	0,11 (0,02)	ni
<b>Se</b>	0,7 (0,1)	0,8 (0,7-1,0)
<b>1632a (µg g<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	12,3 (0,7)	12,4 (0,6) <sup>g</sup>
<b>Mn</b>	23 (1)	28 (2,0)
<b>Ni</b>	16,0 (2,0)	19,4 (1,0)
<b>V</b>	21,0 (0,3)	44,0 (3,0)
<b>Cu</b>	13,3 (0,3)	16,5 (1,0)
<b>Zn</b>	26 (1)	28 (2)
<b>As</b>	9,4 (1,4)	9,3 (1,0)
<b>Co</b>	6,3 (0,3)	6,8 <sup>b</sup>
<b>Cd</b>	nd	0,17 (0,02)
<b>Se</b>	nd	2,6 (0,7)

Continuação

Continuação		
1635 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		
Elemento	Obtido	Certificado
<b>Pb</b>	1,9 (0,2)	1,9 (0,2) <sup>g</sup>
<b>Mn</b>	22,5 (0,5)	21,4 (1,5)
<b>Ni</b>	1,64 (0,11)	1,74 (0,10)
<b>V</b>	5,0 (0,3)	5,2 (0,5)
<b>Cu</b>	3,4 (0,2)	3,6 (0,3)
<b>Zn</b>	5,3 (1,0)	4,7 (0,5)
<b>As</b>	<LD	0,42 (0,15)
<b>Co</b>	0,63 (0,10)	0,65 <sup>b</sup>
<b>Cd</b>	0,02 (0,01)	0,03 (0,01)
<b>Se</b>	0,8 (0,1)	0,9 (0,3)

<sup>a</sup> valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); <sup>b</sup> valor não certificado; <sup>c</sup> valores em parênteses são os intervalos de confiança; <sup>d</sup> valor não informado; <sup>e</sup> elemento não determinado, <sup>f</sup> elementos determinados por ICP-MS; <sup>g</sup> para estes materiais de referência certificados, os valores em parênteses são os desvios padrão.

As concentrações obtidas para V em, praticamente, todos os materiais investigados, ficaram abaixo dos valores certificados. Para o Mn os valores foram concordantes apenas em SARM 20 e 1635, apesar de serem evidenciadas recuperações de 82 a 90% nos outros materiais. No caso do V, este só foi eficientemente extraído em 1635, enquanto que nos outros materiais as recuperações variaram de 48 a 78%.

Os valores para Ni e Cu ficaram abaixo dos valores certificados apenas no material 1632a, porém as recuperações foram superiores a 80%.

Foi observado que alguns elementos são satisfatoriamente extraídos em alguns materiais mas em outros não, mostrando, desta forma, que possivelmente a quantidade extraída para cada elemento vai depender de fatores como o tipo de carvão analisado, bem como a maneira de ocorrência de cada elemento no material. Os materiais analisados neste trabalho são procedentes de lugares distintos, possuindo, possivelmente, diferentes composições que podem influenciar na lixiviação dos elementos. Conforme informações que constam no Anexo A, alguns destes materiais de referência certificados de carvão, recebem a classificação de betuminosos e, segundo Laban e colaboradores,<sup>62</sup> em carvões betuminosos, as maiores proporções de elementos traço, normalmente ocorrem como matéria mineral, podendo estar quimicamente e fisicamente ligados à estrutura do carvão e distribuídos em uma variedade de fases e formas físicas, ocasionadas pelos diferentes estágios de transformações e condições sobre as quais o carvão foi formado.

Em relação ao V, as baixas recuperações podem estar relacionadas ao fato deste elemento estar associado a argilas (silicatos),<sup>11</sup> sendo difícil a sua extração quando se utiliza apenas o ácido nítrico.

A aplicação do teste *t student* nos valores encontrados para os elementos Mn nos materiais SARM 18, SARM 19 e 1632a, V nos materiais SARM 18, SARM 19, SARM 20 e 1632a, Cu e Ni no material 1632a, que ficaram fora do intervalo de concentração dos certificados, as diferenças encontradas foram significativas para um intervalo de confiança de 95%. Exceções foram para o Mn no material SARM 19 e para o Ni no material 1632a.

#### **4.6. OUTROS MEIOS DE DECOMPOSIÇÃO**

As decomposições ácidas em bloco digestor e em forno microondas foram avaliadas também para verificar suas eficiências em relação à extração ácida, para o Cu, Mn, Ni e V, cujos valores, em alguns materiais, ficaram abaixo dos intervalos de concentrações dos valores certificados. Os resultados para estas análises encontram-se na Tabela XIV. De maneira geral, os valores encontrados para a decomposição em forno microondas foram melhores do que aqueles obtidos na extração ácida.

Para V, a decomposição em forno microondas, forneceu uma melhora significativa nas concentrações, sendo possível obter valores concordantes com os certificados nos 3 materiais analisados, SARM 19, SARM 20 e 1632a. Aumentos de até 39% e 50% foram obtidos para os materiais SARM 20 e 1632a, respectivamente, em relação à extração ácida.

Na comparação dos dois métodos de decomposição, de forma geral, a decomposição em forno microondas, proporcionou os melhores resultados para a maioria dos elementos. A explicação mais provável para este fato é que na decomposição realizada em forno microondas, ocorria uma maior solubilização do material, resultando em uma solução praticamente límpida, embora fossem observados pequenos depósitos insolúveis, para alguns materiais. No bloco digestor, no entanto, as soluções resultantes normalmente apresentavam uma maior quantidade de resíduos insolúveis, sinalizando uma decomposição incompleta. Além disso, os desvios padrão são relativamente maiores para alguns elementos como o Mn, V e Zn. Estas variações entre os resultados para as triplicatas podem estar relacionadas a perdas ocorridas por dilatações de algumas bombas devido às altas temperaturas empregadas.

**Tabela XIV.** Análises dos materiais de referência certificados SARM 18, SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635 por ICP OES. Decomposição em forno microondas e em bloco digestor; mistura ácida para a decomposição em microondas: 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mL de HF; mistura ácida para o bloco: 4 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HCl + 3 mL de HF. Tamanho de partícula < 45 µm.

<b>SARM 18 (µg/g)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Microondas</b>	<b>Bloco</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	nd <sup>a</sup>	5 (1) <sup>b</sup>	5 <sup>c</sup>
<b>Mn</b>	nd	19 (1)	22 (21-23) <sup>d</sup>
<b>Ni</b>	nd	10,4 (1,0)	10,8 (10,1-11,5)
<b>V</b>	nd	nd	23 (21-25)
<b>Cu</b>	nd	5,7 (0,5)	5,9 (5,2-6,4)
<b>Zn</b>	nd	7,8 (0,2)	5,5 (5,2-6,8)
<b>As</b>	nd	<LD	ni <sup>e</sup>
<b>Co</b>	nd	6,1 (0,2)	6,7 (5,5-7,2)
<b>SARM 19 (µg/g)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Microondas</b>	<b>Bloco</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	17 (1)	18 (1)	20 (17-23)
<b>Mn</b>	144 (4)	101 (10)	157 (143-168)
<b>Ni</b>	13 (1)	12 (1)	16 (13-20)
<b>V</b>	33 (1)	nd	35 (33-37)
<b>Cu</b>	8,1 (0,4)	12,2 (0,1)	13 (11-14)
<b>Zn</b>	13 (1)	11 (3)	12 (12-16)
<b>As</b>	8 (1)	9 (1)	7 (6-8)
<b>Co</b>	5,0 (0,1)	6,7 (0,1)	5,6 (5-6,6)
<b>SARM 20 (µg/g)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Microondas</b>	<b>Bloco</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	22 (3)	21 (4)	26 (20-29)
<b>Mn</b>	82,0 (0,4)	70 (21)	80 (77-82)
<b>Ni</b>	21 (1)	22,1 (0,4)	25 (23,26)
<b>V</b>	46 (1)	44 (1)	47 (45-50)
<b>Cu</b>	16,2 (0,3)	17,0 (0,4)	18,0 (15-19)
<b>Zn</b>	15,0 (0,3)	14,0 (6)	17,0 (14-18)
<b>As</b>	5,4 (0,2)	5,6 (1)	4,7 (4,6-6)
<b>Co</b>	7,2 (0,3)	8,0 (4)	8,3 (7,6-9)
<b>1632a (µg/g)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Microondas</b>	<b>Bloco</b>	<b>Certificado<sup>f</sup></b>
<b>Pb</b>	8,4 (0,3)	8,0 (0,3)	12,4 (0,6)
<b>Mn</b>	26,4 (0,4)	26 (2)	28 (2,0)
<b>Ni</b>	16,1 (1,0)	14,0 (4,0)	19,4 (1,0)
<b>V</b>	43,4 (0,1)	38 (6)	44 (3,0)
<b>Cu</b>	13,0 (0,4)	11,0 (4,2)	16,5 (1,0)
<b>Zn</b>	27 (1)	21 (8)	28 (2)
<b>As</b>	9,0 (1,0)	9,0 (3,1)	9,3 (1,0)
<b>Co</b>	5,0 (0,0)	4,1 (1,1)	6,8 <sup>c</sup>
<b>1635 (µg/g)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Microondas</b>	<b>Bloco</b>	<b>Certificado<sup>f</sup></b>
<b>Pb</b>	1,5 (0,3)	nd	1,9 (0,2)
<b>Mn</b>	21,0 (0,3)	nd	21,4 (1,5)
<b>Ni</b>	1,51 (0,31)	nd	1,74 (0,1)
<b>V</b>	5,1 (0,4)	nd	5,2 (0,5)
<b>Cu</b>	3,0 (1,0)	nd	3,6 (0,3)
<b>Zn</b>	6,8 (1,2)	nd	4,7 (0,5)
<b>As</b>	<LD	nd	0,42 (0,15)
<b>Co</b>	0,62 (0,04)	nd	0,65 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> elemento não determinado; <sup>b</sup> valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); <sup>c</sup> valor não certificado; <sup>d</sup> os valores em parênteses são os intervalos de confiança; <sup>e</sup> valor não informado; <sup>f</sup> para estes materiais certificados, os valores em parênteses são os desvios padrão.

Uma análise mais detalhada da Tabela XIV, mostra que a decomposição em forno microondas, não proporcionou valores concordantes com os certificados para todos os elementos investigados nos diferentes materiais estudados. No caso do Cu no material SARM 19, Ni e Co no material SARM 20, Pb, Ni, Cu e Co no material 1632a e Pb, Ni e Cu no material 1635 os valores obtidos, ficaram abaixo dos valores certificados. A explicação para este acontecimento, pode estar relacionada ao fato de que o programa utilizado não foi otimizado, sendo empregado àquele recomendado pelo fabricante. Assim, a potência e o tempo de decomposição podem não ter sido suficientes para promoverem a solubilização completa destes elementos.

Na decomposição em bloco digestor, os resultados insatisfatórios abrangem um número ainda maior de elementos, tais como Mn, Ni e Zn no material SARM 19, Mn, Ni e V no material SARM 20, Pb, Ni, V, Cu, Zn e Co no material 1632a e Mn no material SARM 18.

Na Tabela XV foi feita uma comparação entre os resultados encontrados pela extração ácida e os resultados encontrados pela decomposição em forno microondas. Estas comparações mostram que, com exceção do V, os outros elementos não apresentaram uma diferença tão pronunciada entre os dois métodos.

Na aplicação do teste  $t$  (nos resultados que constam na Tabela XV), para a comparação das duas médias, foram evidenciadas diferenças significativas para Cu em SARM 19 e SARM 20, Mn em 1632a e 1635, Pb e Co em 1632a e Ni em SARM 20. Cabe salientar que estas diferenças significativas entre as médias obtidas pelas duas técnicas, com exceção do Mn na amostra 1632a, são resultantes da obtenção de valores mais baixos para a decomposição em forno microondas.



**Tabela XV.** Comparação dos resultados obtidos por ICP OES para os materiais de referência certificados SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635, através da extração ácida e através da decomposição em forno microondas.

<b>SARM 19 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Extração</b>	<b>Microondas</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	17 (1) <sup>a</sup>	17 (1)	20 (17-23) <sup>b</sup>
<b>Mn</b>	141 (4)	144 (4)	157 (143-168)
<b>Ni</b>	14,0 (0,1)	13 (1)	16 (13-20)
<b>V</b>	25,1 (0,1)	33 (1)	35 (33-37)
<b>Cu</b>	11 (1)	8,1 (0,4)	13 (11-14)
<b>Zn</b>	13,2 (0,4)	13 (1)	12 (12-16)
<b>As</b>	8,0 (0,2)	8 (1)	7 (6-8)
<b>Co</b>	5,1 (0,1)	5,0 (0,1)	5,6 (5-6,6)
<b>SARM 20 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Extração</b>	<b>Microondas</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	23,8 (0,4)	22 (3)	26 (20-29)
<b>Mn</b>	79 (2)	82,0 (0,4)	80 (77-82)
<b>Ni</b>	24,2 (0,4)	21 (1)	25 (23-26)
<b>V</b>	29 (1)	46 (1)	47 (45-50)
<b>Cu</b>	17,3 (0,3)	16,2 (0,3)	18,0 (15-19)
<b>Zn</b>	14 (2)	15,0 (0,3)	17 (14-18)
<b>As</b>	5,4 (0,1)	5,4 (0,2)	4,7 (4,6-6)
<b>Co</b>	7,8 (0,2)	7,2 (0,3)	8,3 (7,6-9)
<b>1632a (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Extração</b>	<b>Microondas</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	12,3 (0,7)	8,4 (0,3)	12,4 (0,6) <sup>c</sup>
<b>Mn</b>	23 (1)	26,4 (0,4)	28 (2,0)
<b>Ni</b>	16,0 (2,0)	16,1 (1,0)	19,4 (1,0)
<b>V</b>	21,0 (0,3)	43,4 (0,1)	44 (3,0)
<b>Cu</b>	13,3 (0,3)	13,0 (0,4)	16,5 (1,0)
<b>Zn</b>	26 (1)	27 (1)	28 (2,0)
<b>As</b>	9,4 (1,4)	9,0 (1,0)	9,3 (1,0)
<b>Co</b>	6,3 (0,3)	5,0 (0,0)	6,8 <sup>d</sup>
<b>1635 (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Extração</b>	<b>Microondas</b>	<b>Certificado</b>
<b>Pb</b>	1,9 (0,2)	1,5 (0,3)	1,9 (0,2) <sup>c</sup>
<b>Mn</b>	22,5 (0,5)	21,0 (0,3)	21,4 (1,5)
<b>Ni</b>	1,64 (0,11)	1,51 (0,31)	1,74 (0,1)
<b>V</b>	5,0 (0,3)	5,1 (0,4)	5,2 (0,5)
<b>Cu</b>	3,4 (0,2)	3,0 (1,0)	3,6 (0,3)
<b>Zn</b>	5,3 (1,0)	6,8 (1,2)	4,7 (0,5)
<b>As</b>	<LD	<LD	0,42 (0,15)
<b>Co</b>	0,63 (0,10)	0,62 (0,04)	0,65 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3);

<sup>b</sup> valores em parênteses são os intervalos de confiança; <sup>c</sup> para estes materiais certificados, os valores em parênteses são os desvios padrão; <sup>d</sup> valor não certificado.

#### **4.7. ANÁLISE DAS AMOSTRAS REAIS DE CARVÃO**

A metodologia desenvolvida foi também utilizada na determinação dos metais investigados em amostras reais de carvão, provenientes de minas de três diferentes estados: Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

Os resultados obtidos foram comparados com a decomposição em forno microondas e estão apresentados na Tabela XVI.

A análise apresentada na tabela, mostra que os valores obtidos pelas duas metodologias, não apresentam grandes variações para a maioria dos elementos, com exceção do V, cujas determinações nos materiais de referência certificados, já resultavam em baixas recuperações através da extração ácida. Outra exceção ocorre com o Zn na amostra de carvão procedente do Rio Grande do Sul. Para alguns elementos, são obtidos valores mais altos pela extração ácida e para outros, através da decomposição em forno microondas, repetindo-se assim, o que já vinha acontecendo com os materiais de referência certificados.

A aplicação do teste t para estes resultados, forneceu uma diferença significativa (a um nível de confiança de 95%) entre as médias obtidas pelas duas metodologias para o Pb, Ni, V e Zn na amostra do Rio Grande do Sul e para todos os elementos no carvão de Santa Catarina, com exceção do As. Na amostra do Paraná, uma diferença significativa (no intervalo testado) foi evidenciada apenas para Pb e V.

**Tabela XVI.** Análise das amostras reais de carvão do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Paraná (PR) por ICP OES. Extração ácida: aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO<sub>3</sub> concentrado (0,2 g em 30 mL, extração assistida por ultra-som em HNO<sub>3</sub> 30% v/v, potência da sonda 70 W e tempo de sonicação de 60s, concentração final HNO<sub>3</sub> 15% v/v). Decomposição em forno microondas: mistura ácida: 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mL de HF (0,15 g em 25 mL). Tamanho de partícula < 45 µm.

RS (µg g <sup>-1</sup> )		
Elemento	Extração	Decomposição
Pb	10,0 (0,4) <sup>a</sup>	9,0 (0,3) <sup>a</sup>
Mn	126 (2)	124 (1)
Ni	7,1 (0,1)	9,2 (1,0)
V	29 (2)	48 (2)
Cu	9,2 (0,1)	10,0 (1,0)
Zn	37 (2)	51 (2)
As	11,0 (2,0)	13,2 (1,0)
Co	6,3 (0,2)	7,1 (1,0)
SC (µg g <sup>-1</sup> )		
Elemento	Extração	Decomposição
Pb	11,3 (0,3)	9,3 (0,3)
Mn	66 (1)	70 (2)
Ni	12,0 (1,0)	15,2 (0,3)
V	23,0 (0,2)	95,0 (2,0)
Cu	10,1 (0,4)	11,1 (0,3)
Zn	99 (1)	107 (2)
As	11,1(1,0)	10,1 (0,1)
Co	4,3 (0,2)	6,3 (0,2)
PR (µg g <sup>-1</sup> )		
Elemento	Extração	Decomposição
Pb	97 (2)	85 (4)
Mn	122 (2)	115 (12)
Ni	19 (1)	20,0 (0,4)
V	33 (2)	80 (3)
Cu	12,3 (0,2)	12 (1)
Zn	619 (31)	601 (33)
As	493 (11)	487 (18)
Co	6,0 (0,0)	7 (1)

<sup>a</sup> os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3).

#### 4.8. ANÁLISES DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS DE SEDIMENTO MARINHO E DE RIO

A metodologia proposta também foi aplicada para a determinação de Pb, Mn, Ni, V, Cu, Zn, As, Co e Cd em materiais de referência certificados de sedimento marinho (MESS-3) e de rio (SRM 8704).

Os resultados para estas análises, estão apresentados na Tabela XVII e, sugerem que a metodologia proporcionou uma determinação semiquantitativa para a maioria dos elementos,

em ambos os materiais de referência certificados, com recuperações dentro de um intervalo 71% a 88%. As exceções ocorreram nos dois materiais para V, com recuperações de 20% e para As, cujas recuperações variaram de 99,1% a 100%.

**Tabela XVII.** Análise dos materiais de referência certificados MESS-3 e SRM 8704 por ICP OES. Aquecimento 2 horas a 80 °C mais 24 horas em repouso com HNO<sub>3</sub> concentrado (0,15 g em 30 mL, extração assistida por ultra-som em HNO<sub>3</sub> 30% v/v, potência da sonda 70 W e tempo de sonicação de 60s, concentração final HNO<sub>3</sub> 15% v/v). Tamanho de partícula < 45 µm.

<b>MESS-3 (µg g<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Pb</b>	17,0 (1,0) <sup>a</sup>	21,1 (0,7) <sup>b</sup>	81
<b>Mn</b>	240 (3)	324 (12)	74
<b>Ni</b>	40,0 (1,0)	46,9 (2,2)	85
<b>V</b>	48,1 (0,1)	243 (10)	20
<b>Cu</b>	25,0 (0,4)	33,9 (1,6)	74
<b>Zn</b>	123 (3)	159 (8)	77
<b>As</b>	21,0 (2,0)	21,2 (1,1)	99,1
<b>Co</b>	11,4 (0,3)	14,4 (2,0)	79
<b>Cd</b>	0,21 (0,04)	0,24 (0,01)	88
<b>SRM 8704 (µg g<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Elemento</b>	<b>Obtido</b>	<b>Certificado</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Pb</b>	106 (1)	150 (17)	71
<b>Mn</b>	448 (4)	544 (21)	82
<b>Ni</b>	32,3 (1,0)	42,9 (3,7)	75
<b>V</b>	19,3 (0,2)	94,6 (4,0)	20
<b>Cu</b>	62 (2)	ni <sup>c</sup>	--
<b>Zn</b>	358 (4)	408 (15)	88
<b>As</b>	17 (1)	17 <sup>d</sup>	100
<b>Co</b>	11,01 (0,30)	13,57 (0,43)	81
<b>Cd</b>	2,40 (0,40)	2,94 (0,29)	82

<sup>a</sup> os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); <sup>b</sup> para estes materiais de referência certificados os valores em parênteses são os desvios padrão; <sup>c</sup> valor não informado; <sup>d</sup> valor não certificado.

Ashley e colaboradores,<sup>63</sup> utilizaram uma mistura ácida (HNO<sub>3</sub> + HCl) em banho de ultra-som para a extração de elementos do material de referência certificado SRM 8704. As recuperações obtidas foram de 58, 70, 52, 13 e 81% para Co, Mn, Ni, V e Zn, respectivamente, sendo inferiores às recuperações de 81, 82, 75, 20 e 88%, encontradas pela metodologia aqui apresentada. Os autores acima citados obtiveram valores de recuperações de 95% para Pb e Cd, valores estes mais altos do que obtidos neste trabalho, isto é, 88% e 71% para Cd e Pb, respectivamente. Estes resultados sugerem que a adição de HCl proporcionou para Cd e Pb uma extração mais eficiente, ocasionada provavelmente pela lixiviação destes elementos da matriz de sedimento.

A extração ácida assistida por ultra-som que foi desenvolvida neste trabalho para as amostras de carvão, demonstrou não ser adequada para a extração quantitativa dos elementos

investigados, quando aplicada a materiais de referência certificados de sedimento. Este fato pode estar relacionado à complexidade da matriz de sedimento pois estas matrizes, normalmente, são uma mistura de minerais e compostos orgânicos, nos quais os íons são associados por adsorção, absorção ou complexação, dificultando a extração apenas com o  $\text{HNO}_3$ .<sup>64</sup>

Os resultados aqui apresentados sugerem que esta metodologia poderá ser aplicada para a análise destes sedimentos, desde que o objetivo seja a obtenção de uma estimativa das concentrações dos elementos presentes nestes materiais.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência certificados de carvão mostraram que a extração ácida em  $\text{HNO}_3$  assistida por ultra-som, apresentou-se adequada para a determinação de As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn pela técnica de ICP OES, com calibração externa. A metodologia também mostrou-se eficiente para a quantificação de Cd e Se pela técnica de ICP-MS

Vários fatores influenciaram na extração destes elementos, como o tempo de extração em  $\text{HNO}_3$ , a granulometria e o aquecimento.

Com a utilização de um tempo de extração em  $\text{HNO}_3$  por 24 horas, uma granulometria  $<45\mu\text{m}$  e um aquecimento por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$ , foi possível obter valores concordantes com os intervalos de concentração dos valores certificados para os seguintes elementos: Pb, Zn e Co em todos os materiais, Mn em SARM 20 e 1635, Ni e Cu em SARM 18, SARM 19, SARM 20 e 1635, V em 1635, As em SARM 19, SARM 20 e 1632a, Cd em 1635 e Se em SARM 19, SARM 20 e 1635. Os LODs obtidos para o método foram baixos e os RSDs  $< 10\%$ .

Na investigação da eficiência das técnicas de decomposição em bloco digestor e forno microondas em relação à extração ácida, para os elementos Cu e Ni (no material 1632a), Mn (nos materiais SARM 18, SARM 19 e 1632a) e V (nos materiais SARM 18, SARM 19, SARM 20 e 1632a), foi observado que os melhores resultados foram fornecidos pela decomposição em forno microondas. Para o V, nos materiais SARM 20 e 1632a, as concentrações aumentaram cerca de 50% em relação à extração ácida. No caso do Mn, nos materiais SARM 19 e 1632a, os aumentos foram menores, mas os valores obtidos ficaram dentro dos intervalos de concentração dos valores certificados. Entretanto, os valores de concentração obtidos para Cu e Ni foram, praticamente, os mesmos e independentes do tipo de metodologia de preparo de amostra empregado.

Na comparação entre a extração ácida assistida por ultra-som e a decomposição em forno microondas, os resultados fornecidos por teste estatístico (teste t) comprovam que para a grande maioria dos elementos, nos diferentes materiais analisados, os resultados não foram significativamente diferentes a um nível de 95% de confiança, mostrando, desta forma, a aplicabilidade e eficácia da metodologia de extração proposta.

Na aplicação da metodologia de extração ácida para amostras reais de carvão e na sua comparação com a decomposição em forno microondas, os resultados mostram a existência da mesma tendência encontrada para os materiais de referência certificados. Para alguns

elementos, valores de concentrações mais altos foram obtidos pela extração ácida enquanto que, para outros, a decomposição em forno microondas forneceu os maiores valores. De forma geral, com exceção do V, não foram evidenciadas grandes diferenças entre os valores obtidos pelas duas metodologias.

A extração ácida assistida por ultra-som desenvolvida para as amostras de carvão mostrou ser inadequada para a extração quantitativa dos elementos investigados neste trabalho, quando aplicada a materiais de referência certificados de sedimento marinho e de rio. Para este tipo de matriz, a metodologia poderá ser utilizada se o objetivo da medida for à obtenção de uma estimativa das concentrações dos elementos presentes nas amostras.

A extração ácida em  $\text{HNO}_3$  assistida por ultra-som, quando comparada com as decomposições em bloco digestor e forno microondas, mostra-se vantajosa, uma vez que, neste caso, o manuseio de ácidos corrosivos, riscos relacionados à segurança, manipulação excessiva da amostra, alto consumo de reagentes, além de maiores gastos de energia, são minimizados.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Luna, A. S. *Química Analítica Ambiental*; Ed UERJ, Rio de Janeiro, **2003**, p 19
- 2 Baird, C. *Química Ambiental*; Bookman, Porto Alegre, **2002**, p 403
- 3 Côrte, G. T.; Silveira, E. G.; Bastos, W. R. Caracterização biogeoquímica de metais pesados no rio Corumbiara e seus principais afluentes. Fundação Universidade Federal de Rondônia - UNIR. **2005**, *Projeto de Pesquisa*. Disponível em: [http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic\\_XIV/pibic2006/area01htm](http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic_XIV/pibic2006/area01htm). Acessado em 25/04/2007.
- 4 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); Resolução CONAMA número 357; **2005**.
5. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA); Resolução CONSEMA número 128; **2006**.
6. Ministério da Saúde (MS); Portaria MS número 518; **2004**.
- 7 Schobert, H. H. *Coal, the energy source of the past and future*; American Chemical Society: Washington, DC, **1987**, p 2.
- 8 *Informativo anual da indústria carbonífera*; Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM: Brasília, Ano XII, **1994**
9. Borba, R. F.; Balanço Mineral Brasileiro; *Carvão Mineral*; 1º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM - RS. Rio Grande do Sul, **2001**.
10. Valkovic, V. *Trace elements in coal*; vol. 2, CRC Press, Boca Raton, **1983**, p 103
11. Swaine, D. J.; Goodarzi, F. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*; vol. 2, Kluwer Academic Publishers, **1995**, p 5.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); NBR 10004; **2004**.
13. Pires, M.; Querol, X.; *International Journal of Coal Geology*. **2004**, 60, 57.
14. Finkelman, R. B.; Gross, P. M. K. *International Journal of Coal Geology*. **1999**, 40, 91.
- 15 Zheng, B.; Yu, X.; Zhand, J.; Zhou, D. Environmental geochemistry of coal and endemic arsenism in southwest Guizhou; China. *30<sup>th</sup> Int. Geol. Congr.* **1996**, 3, 410.
- 16 Finkelman, R. B.; Orem, W.; Castranova, V.; Tatu, C. A.; Belkin, H. E.; Zheng, B.; Lerch, H. E.; Maharaj, S. V.; Bates, A. L. *International Journal of Coal Geology*. **2002**, 50 425.
- 17 Nunes, D.G.; Soares, A.C.; Rosa, J. J.; Rubio, J. *Remoção de íons sulfato de águas de drenagem ácida de carvão por precipitação química*. UFRGS. **2004**. Projeto de Pesquisa. Disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/ltm/pdf/so4dam.PDF>. Acessado em 24/04/2007.
- 18 Informativo do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM: Ano II, nº 1, **2000**.
- 19 Pougnet, M. A. B.; Haraldsen, L C. S. *Afr. J. Chem.* **1992**, 45, 50.
- 20 Sager, M. *Fuel*. **1993**, 72, 1327.



- 21 Dale, L.S.; Chapman, J.F.; Lavrencic, S.A. *Coal Science; Coal Science and Technology*, Vol. 24, Elsevier, Amsterdam, **1995**, p 75.
- 22 Hoenig, H.; Kersabiec, A. M. de.; *Rev. Spectrochim. Acta B.* **1996**, 51, 1297.
- 23 Krug, F. J. *Métodos de Decomposição de Amostras*; In: Workshop Sobre preparo de Amostras: VI. **2006**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. RS
- 24 Alvarado, J.; León, L. E.; Lopez, F.; Lima, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 135.
- 25 Ebdon, L.; Parry, H. G. M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 131.
- 26 Bettinelli, M.; Baroni, U.; Pastorelli, N. *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 1005.
- 27 Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E. *Talanta.* **2000**, 51 (4), 743.
- 28 Wang, J.; Nakazato, T.; Sakanishi, K.; Yamada, O.; Tao, H.; Saito, I. *Anal. Chem. Acta* 2004, 514, 115.
- 29 Xu, Y. H.; Iwashita, A.; Nakajima, T.; Yamashita, H.; Takanashi, H.; Ohki, A.; *Talanta.* **2005**, 66, 58.
- 30 Lachas, H.; Richaud, R.; Jarvis, K. E.; Herod, A. A.; Dugwell, D. R.; Kandiyoti, R. *The Analyst*, **1999**, 124, 177.
- 31 Mitra, S. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*; Wiley-Interscience. New Jersey, **2003**, p 240.
- 32 Lau, O. W.; Lam, L.; Luk, S. F. *Talanta* **2000**, 51, 1009.
- 33 Hum, G. M. P.; Ebdon, L. *Anal. Proceedings.* **1988**, 25, 69.
- 34 Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 1835.
- 35 Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Welz, B.; Lima, E. C. *Rev. Spectrochim. Acta B.* **2001**, 56 (10), 1859.
- 36 Miller-Ihli, N. J. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, 345, 482.
- 37 Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B. *Talanta* **1999**, 50, 1035.
- 38 Collasiol, A.; Pozebon, D.; Maia, S. M. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 518, 157.
- 39 Maia, S. M.; Pozebon, D.; Curtius, A. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 330.
- 40 Luz, L. P. Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. UFRGS, **1998**, Dissertação de Mestrado.
- 41 Korn, M.; Andrade, M. V. S.; Borges, S. S. *Revista Analytica*, **2003**, 3, 34.
- 42 Garcia, J. L. L.; Castro, M. D. L. de. *Trends in Anal. Chem.* **2003**, 22 (1), 41.
- 43 Collasiol, A. Extração de Mercúrio de solos e sedimentos auxiliada por ultra-som. UFRGS, **2004**, Dissertação de Mestrado.
- 44 Nascentes, C. C.; Korn, M.; Arruda, M. A.Z. *Microchemical Journal.* **2001**, 69, 37.

- 45 Alvarez, J.; Marco, L.M.; Arroyo, J.; Greaves, E. D.; Rivas, R. *Rev. Spectrochim. Acta B.* **2003**, 58, 2183.
- 46 Montes-Bayón, M.; Molet, M. J. D.; González, E. B.; Sanz-Medel, A. *Talanta.* **2006**, 68, 1287.
- 47 Cekiç, S. D.; Filik, H.; Apak, R. *Ana. Chim. Acta* **2004**, 505, 15.
- 48 Bianchin, L.; Nadvorny, D.; Silva, A. F.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Santos, W. L.; Ferreira, S. L.C.; Welz, B.; Heitmann, U. *Microchemical Journal.* **2006**, 82, 174.
- 49 Zhang, Y.; Jiang, Z.; Hu, B. *Rapid Commun Mass Spectrom.* **2006**; 20(14), 2091.
- 50 Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J. *Microchemical Journal.* **2006**, 82, 127.
- 51 Yang, J. *Environ. Geochem. Health.* 2006, 28, 567.
- 52 Vieira, M. A.; Welz, B.; Curtius, A. J. *Rev. Spectrochim. Acta B.* **2002**, 57, 2057.
- 53 Booth, C. A.; Spears, D.A.; Krause, P.; Cox, A. G. *Fuel.* **1999**, 78, 1665.
- 54 Petry, C, F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. UFRGS, **2005**, Dissertação de mestrado.
- 55 Nölte, J. *ICP Emission Spectrometry; A Pratical Guide*; Willey–VCH: Weinheim, **2003**, 267 p. 3.
- 56 Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1<sup>st</sup> ed., Black & Son Ltd., London, **1992**, p. 51, 81.
- 57 Petry, C, F.; Pozebon, D.; Bentlin, F. S. *At. Spectroscopy.* **2005**, 26 (1), 19.
- 58 Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 2 Ed, Horwood, Londres, **1988**. p 40
- 59 Optima 2000 *User's Guide PerkinElmer Instrument*, affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000.
- 60 Flores, E. M. M.; Welz, B.; Curtius, A. J. *Rev. Spectrochim. Acta B.* **1996**, 56, 1867.
- 61 Maia, S. M.; Pozebon, D.; Curtius, A. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 8, 330.
- 62 Laban, K. L.; Taquín, B. P. *International Journal of Coal Geology*, **1999**, 41, 351.
- 63 Ashley, K.; Andrews, R. N.; Cavazos, L.; Demange, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1147.
- 64 Barreto, S. R. G.; Nozaki, J.; Oliveira, E.; Nascimento Filho, V. F.; Aragão, P. H.; Scarminio, I. S.; Barreto, W. J. *Talanta.* **2004**, 64, 345.

## ANEXO A

**Dados relacionados aos materiais de referência certificados de carvão SARM 18, SARM 19, SARM 20, 1632a e 1635:**

<b>SARM 18*</b>					
<b>Distribuição</b>	<b>Preparação</b>	<b>Data de certificação</b>	<b>Fonte</b>	<b>Descrição</b>	<b>Umidade**/granulometria/ teor de S/teor de SiO<sub>2</sub></b>
Departamento de Padrões - República da África do Sul	Conselho de Tecnologia Mineral - República da África do Sul	Junho de 1984	Jazida de carvão do Witbank, ao leste de Transval – República da África do Sul	Carvão betuminoso alto volátil (baixo rank)	3,95% <106 µm 0,56% 6,20%
<b>SARM 19*</b>					
Departamento de Padrões - República da África do Sul	Conselho de Tecnologia Mineral - República da África do Sul	Junho de 1984	Jazida de carvão do Estado Livre de Orange – República da África do Sul	Carvão sub-betuminoso a betuminoso (baixo rank)	4,99% <106 µm 1,49% 15%
<b>SARM 20*</b>					
Departamento de Padrões - República da África do Sul	Conselho de Tecnologia Mineral - República da África do Sul	Junho de 1984	Jazida de carvão da área de Sasolburgo, Estado Livre de Orange – República da África do Sul	Carvão sub-betuminoso a betuminoso (baixo rank)	4,65% <106 µm 0,51% 17,66%
<b>1632a*</b>					
Departamento Nacional de Padrões - Washington	Departamento de Minas – Pitsburgo (Pensilvânia)	Outubro de 1983	Jazida de carvão - Pensilvânia	Betuminoso	1,95% <250 µm 1,58% --
<b>1635*</b>					
Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias - EUA	Instituto de Pesquisas de Minas (Colorado)	Janeiro de 2001	Mina de Eagle, Companhia Imperial de carvão – Erie (Colorado)	Sub-betuminoso	12,92% <230 µm 0,36% --

\* todas as informações que constam nesta tabela (com exceção dos dados da umidade) foram fornecidas pelo órgão distribuidor

\*\* calculo baseado em procedimento descrito no item 3.3

## ANEXO B

**Dados relacionados às amostras reais de carvão procedentes de minas da região Sul do Brasil:**

<b>Informações relevantes*</b>	<b>Rio Grande do Sul</b>	<b>Santa Catarina</b>	<b>Paraná</b>
<b>Empresa</b>	CGTEE – Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	UTLA – Usina Termoelétrica Unidade A (Jorge Lacerda)	COPEL – Companhia Paranaense de Energia
<b>Usina</b>	Candiota	Capivari de Baixo	Figueira
<b>Tipo</b>	Pulverizado (Fase B)	Bruto	Bruto Caldeira 1
<b>Rank</b>	Sub-betuminoso A	Betuminoso de alto volátil A	Sub-betuminosos A
<b>Umidade**</b> (%)	7,0	2,5	4,2
<b>Matéria volátil</b> (%)	23,7	24,24	40,8
<b>Carbono fixo</b> (%)	28,1	29,46	19,7
<b>Poder calorífico</b> (Kcal/Kg)	-	4.649,78	3920
<b>Cinza</b> (%)	43,4	41,2	34,6
<b>Enxofre</b> (%)	0,96	1,95	4,63

\* todas as informações que constam nesta tabela (com exceção dos dados da umidade) foram fornecidas pelo Instituto de Geociências da UFRGS.

\*\* calculo baseado em procedimento descrito no item 3.3

## ANEXO C

**Dados relacionados aos materiais de referência certificados de sedimento marinho e de rio MESS-3 e SRM 8704, respectivamente:**

<b>MESS-3*</b>					
<b>Distribuição</b>	<b>Preparação</b>	<b>Data de certificação</b>	<b>Fonte</b>	<b>Descrição</b>	<b>Umidade ** e granulometria</b>
Conselho Nacional de Pesquisas do Canada (NRCC)	Centro de Tecnologia Mineral e Energética do Canada - Otawa	Janeiro de 2000	Mar de Beaufort - Canada	Sedimento marinho	3,3% <125 µm
<b>SRM 8704*</b>					
<b>Distribuição</b>	<b>Preparação</b>	<b>Data de certificação</b>	<b>Fonte</b>	<b>Descrição</b>	<b>Umidade e granulometria</b>
Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias (NIST) - EUA	Laboratório contratado pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias - EUA	Março de 2000	Rio Buffalo – Nova York	Sedimento de rio	2,1% <150 µm

\* todas as informações que constam nesta tabela (com exceção dos dados da umidade) foram fornecidas pelo NRCC e pelo NIST.

\*\* calculo baseado em procedimento descrito no item 3.3