



UFSM

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE
GRAFITE FLEXÍVEL PARA DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TRAÇO POR ICP OES**

Paula Balestrin

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE
GRAFITE FLEXÍVEL PARA DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TRAÇO POR ICP OES**

por

Paula Balestrin

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

Santa Maria, RS, Brasil

2014

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE
GRAFITE FLEXÍVEL PARA DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TRAÇO POR ICP OES

Elaborada por

Paula Balestrin

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edson Irineu Müller – Orientador (UFSM-RS)

Prof. Dra. Paola de Azevedo Mello (UFSM-RS)

Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (CESNORS-RS)

*Dedico este trabalho, com carinho e muita gratidão,
aos meus pais, Gélcio e Cleusa, e as minhas irmãs,
Prescila e Giovanna, pelo amor, confiança e o apoio
incondicional em todos os momentos
da minha vida.*

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que
o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus,
não sou o que era antes”.*

Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de **Pós Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Setor de Química Industrial e Ambiental** pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao **professor Dr. Edson I. Müller**, pela orientação neste trabalho, pelo apoio e confiança depositada e pelos ensinamentos que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao **professor Dr. Érico M. M. Flores** pelos ensinamentos e exemplo de dedicação profissional.

A professora **Dra. Paola de A. Mello** pela participação como banca examinadora e pelas sugestões, contribuições e auxílio fornecido ao longo do mestrado.

Ao professor **Dr. Rodrigo C. Bolzan** pelas sugestões dadas e pela participação como banca examinadora.

A todos os professores do setor de Química Industrial e Ambiental pelo auxílio e contribuições neste trabalho.

A todos os integrantes do Setor de Química Industrial e Ambiental, pelo convívio, amizade e colaboração, em especial a **Thieli S. Nunes** pelo auxílio na aquisição das amostras de grafite flexível e contribuições neste trabalho e ao **Cristiano C. Müller** pelo auxílio e sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Aos colegas e amigos da URI campus de Frederico Westphalen pela amizade, apoio e incentivo demonstrados.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, **Ademir** e **Valéria**, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Grafite flexível: produção, características e aplicações	4
2.2 Métodos de preparo de amostra	10
2.2.1 Decomposição por via úmida.....	11
2.2.1.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas	12
2.2.2 Decomposição por combustão.....	13
2.2.2.1 Decomposição por via seca em sistema aberto.....	14
2.2.2.2 Decomposição por combustão em sistema fechado.....	16
2.2.2.2.1 Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas..	19
2.3 Determinação de elementos traço	24
2.3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	24
MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Instrumentação	28
3.2 Reagentes	31
3.2.1 Descontaminação de materiais diversos	32
3.3 Amostras.....	32
3.4 Procedimento de decomposição de amostras	33

3.4.1	Decomposição por via seca em forno tipo mufla	33
3.4.2	Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD)	34
3.4.3	Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)	35
3.5	Avaliação dos parâmetros relacionados ao método de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)	37
3.5.1	Determinação da massa de amostra e de celulose microcristalina	37
3.5.2	Avaliação da solução absorvedora	38
3.6	Determinação de carbono residual após procedimentos de decomposição	38
	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	40
4.1	Decomposição por via seca em sistema aberto	41
4.1.1	Determinação do teor de cinzas	43
4.2	Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD)	45
4.3	Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)	46
4.3.1	Avaliação da massa de amostra de grafite flexível e celulose	47
4.3.2	Estudo da solução absorvedora para recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por MIC	55
4.3.3	Determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em amostras de grafite flexível por ICP OES	58
4.4	Determinação de carbono residual	60
	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura da grafite formada por folhas de grafeno, representando o eixo c, o comprimento de ligação entre os átomos de carbono e a distância entre as folhas planares de grafeno (adaptado de Tan e Cheethan, 2011).....	5
Figura 2.	Representação do processo de intercalação da grafite para obtenção de compostos intercalados da grafite (GIC) seguida de aquecimento a temperaturas de aproximadamente 1200 °C para esfoliação e formação da grafite expandida (EG). (adaptado de Sengupta et al, 2011).....	6
Figura 3.	Etapa de compressão da EG (a) propriedade isotrópica devido à desorganização das EGs; (b) e (c) aumento da compressão elevando as propriedades anisotrópicas do material devido à orientação dos EGs. (adaptado de Celzard, 2005).	8
Figura 4.	Frasco de Schöniger utilizado para decomposição de amostras por combustão em sistema fechado (adaptado de Flores et al, 2007).	17
Figura 5.	Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras por combustão em sistema fechado (adaptado de Flores et al, 2007).	18
Figura 6.	Frasco com suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (adaptado de Flores et al, 2004).	20
Figura 7.	Etapas envolvidas no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (adaptado de Krug, 2010).....	21
Figura 8.	Diagrama de blocos de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (adaptado de Skoog, 2012).....	26
Figura 9.	(a) Forno tipo mufla Jung® e (b) cadinhos de platina empregados para decomposição das amostras por via seca.	28
Figura 10.	(a) Forno de micro-ondas comercial Multiwave 3000® e (b) rotor com os frascos de quartzo empregados para decomposição das amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas e por combustão iniciada por radiação micro-ondas.	29
Figura 11.	Amostras de grafite flexível usadas no procedimento de decomposição por MIC: a) amostra original, b) amostra em pedaços, c) amostra moída e d) amostra na forma de comprimido.	33

Figura 12.	Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado (MIC).	35
Figura 13.	(a) Ponteira de PTFE utilizada para a pressurização dos frascos de decomposição por MIC e (b) etapa de pressurização dos frascos de decomposição por MIC.	36
Figura 14.	Fluxograma dos procedimentos empregados para decomposição das amostras da grafite flexível e posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP IOES.....	39
Figura 15.	Amostra de grafite flexível “A” a) antes e b) depois do procedimento de decomposição por via seca a 1000 °C por 4 horas e c) dissolução das cinzas em 3 mL de HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e aferido a 15 mL em frasco de polipropileno.	43
Figura 16.	Teor de cinzas nas amostras de grafite flexível “A”, “B”, “C”, “D” e “E” após decomposição por via seca em forno tipo mufla, (n = 3).	44
Figura 17.	Amostra de grafite flexível (100 mg) após digestão em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas a) solução no frasco de digestão empregado com 6 mL de HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e b) solução aferida a 15 mL em frasco de polipropileno.	46
Figura 18.	Amostra de grafite flexível “A” na forma de comprimido (100 mg) com papel filtro a) antes e b) após o procedimento de decomposição por MIC com HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	47
Figura 19.	Amostra de grafite flexível “A” em pedaços (100 mg) com papel filtro a) antes da decomposição por MIC, b) resíduo no suporte de quartzo após a decomposição por MIC e c) resíduo no fundo do frasco após decomposição por MIC com HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	48
Figura 20.	Amostra de grafite flexível “A” moída (100 mg) sobre papel filtro a) antes da decomposição por MIC e b) resíduo presentes no suporte e no fundo do frasco após decomposição por MIC com HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	49
Figura 21.	Comprimido de celulose e amostra de grafite flexível posicionado sobre o suporte de quartzo com papel filtro para decomposição por MIC.....	51
Figura 22.	Amostra de grafite flexível “A” na forma de comprimido (100 mg de amostra e 100 mg de celulose) após decomposição por MIC com HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	52
Figura 23.	Amostra de grafite flexível “A” na forma de comprimido (100 mg de amostra e 200 mg de celulose) após decomposição por MIC com	

	HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	53
Figura 24.	Frasco com suporte de quartzo após decomposição por MIC de 100 mg de grafite flexível “A” com 300 mg de celulose, na forma de comprimido, empregando HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂	54
Figura 25.	Recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn empregando HNO ₃ nas concentrações de 2, 4, 7 e 14 mol L ⁻¹ como solução absorvedora e 20 bar de O ₂ por MIC, (n=3). Determinações por ICP OES.....	56
Figura 26.	Concentração de carbono residual após decomposição de amostras de grafite flexível por MIC. Determinações por ICP OES, (n=3).	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Condições operacionais para determinação de metais em grafite flexível por ICP OES.	29
Tabela 2.	Comprimentos de ondas selecionados para determinação de metais por ICP OES nas amostras de grafite flexível.	30
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da grafite flexível por MAWD.....	34
Tabela 4.	Programa de aquecimento usado no procedimento de decomposição por MIC.	37
Tabela 5.	Recuperações de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn após combustão por via seca a 400 °C por 2 horas e 1000 °C por 4 horas, (n=3).	42
Tabela 6.	Concentração de As e Pb em CRM de carvão (BCR 40 – <i>Trace elements in a coal</i>) após decomposição por MIC com HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ e 20 bar de O ₂ , (n=3).	57
Tabela 7.	Condições operacionais otimizadas para a decomposição de amostras de grafite flexível por MIC usando 50 µL de NH ₄ NO ₃ 6 mol L ⁻¹ como iniciador de combustão e pressão de 20 bar de O ₂	58
Tabela 8.	Concentração de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn, em µg g ⁻¹ , em amostras de grafite flexível “A”, “B”, “C” e “D” por ICP OES após decomposição por MIC, (n=3).	59
Tabela 9	Limite de detecção e quantificação para Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES após decomposição por MIC e MAWD.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *coupled charge device*.

CID, dispositivo de injeção de carga, do inglês *charge injection device*.

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

CV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vapor frio, do inglês *cool vapor inductively coupled plasma mass spectrometry*.

EG, grafite expandida, do inglês *expanded graphite*.

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

GICs, compostos de intercalação da grafite, do inglês *graphite intercalate compounds*.

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

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

LD, limite de detecção.

LQ, limite de quantificação.

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

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

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*.

PA, para análise.

PTFE, politetrafluoretileno.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados diferentes métodos de preparo de amostra de grafite flexível, como decomposição por via seca, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) visando a posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O método de decomposição por via seca permitiu a decomposição completa da amostra de grafite flexível quando temperaturas de 1000 °C foram utilizadas durante 4 horas. No entanto, devido a elevada temperatura utilizada, não foram obtidas recuperações quantitativas para todos os analitos e, desta forma, este método não foi considerado adequado para decomposição de grafite flexível. Com relação ao método de MAWD, elevada quantidade de resíduo insolúvel foi observada após o procedimento de decomposição utilizando 100 mg de grafite flexível e HNO₃ 14 mol L⁻¹. Assim, este método foi considerado inadequado para a decomposição de amostras de grafite flexível. Para o método de decomposição por MIC, foi observada a combustão completa de 100 mg de amostra com 300 mg de celulose microcristalina, na forma de comprimido, sendo que a celulose atuou como agente auxiliar de combustão da grafite flexível. Decomposições eficientes foram obtidas por MIC com o uso de HNO₃ diluído (4 mol L⁻¹) como solução absorvedora permitindo recuperações superiores a 90% para todos os analitos. Adicionalmente, material de referência certificado de carvão (BCR 40 – *Trace elements in a coal*) foi utilizado para avaliar a exatidão do método proposto, sendo obtido concordância de 99,6% para As e 98,3% para Pb, destacando que não foi encontrado CRM contendo todos os elementos estudados. A concentração de carbono residual nas amostras após MIC foi inferior a 15 mg L⁻¹, comprovando a eficiência de decomposição do método. Na determinação dos analitos nas amostras de grafite flexível foram encontrados 4,3 ± 0,5 µg g⁻¹ de Pb e 21,3 ± 0,1 µg g⁻¹ de Zn na amostra de grafite flexível “A” sendo que nas amostras “B”, “C” e “D” todos os analitos ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ). Tais resultados demonstraram que as amostras de grafite flexível analisadas estão de acordo com o preconizado pelas normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P que limitam a concentração máxima permitida para cada elemento em 200 µg g⁻¹.

ABSTRACT

In this work different methods of sample preparation were evaluated for flexible graphite digestion. Dry ashing decomposition, microwave-assisted wet digestion (MAWD) and microwave-induced combustion (MIC) were applied for further determination of Ag, As, Cd, Ga, In, Pb and Zn by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The dry ashing method allowed a complete decomposition of flexible graphite with temperature of 1000 °C for 4 hours. However, due to the high temperature used, quantitative recoveries were not obtained for all analytes and thus this method was not considered suitable for decomposition of flexible graphite. Regarding the method of MAWD, high amount of insoluble residue was observed after the decomposition procedure using 100 mg of flexible graphite and HNO₃ 14 mol L⁻¹. This method was also considered unsuitable for the decomposition of flexible graphite samples. For the MIC method, efficient decomposition were obtained when 100 mg of sample and 300 mg of microcrystalline cellulose in the pellet form were used. The cellulose was used as an auxiliary combustion agent for the decomposition of flexible graphite. For MIC an efficient decomposition was obtained by the use of diluted HNO₃ (4 mol L⁻¹) absorption solution and allowed recoveries greater than 90% for all analytes. Additionally, certified reference material of coal (BCR 40 - Trace elements in a coal) was used to evaluate the accuracy of the proposed method. Concordance of 99.6% for As and 98.3% for Pb were obtained. Certified reference material containing all elements studied was not found. The concentration of residual carbon in the samples after MIC was lower than 15 mg L⁻¹ showing that the method was effective for flexible graphite digestion. Regarding the determination of analytes in samples, 4.3 ± 0.5 µg g⁻¹ of Pb and 21.3 ± 0.1 µg g⁻¹ of Zn were found in the flexible graphite "A" for the other samples "B", "C" and "D" all analytes were lower than the limit of quantification (LQ). These results showed that the samples of flexible graphite analyzed are in agreement with the limits recommended by the GE D5OYP12 and GE NEDC31735P which the maximum permissible concentration for each element is 200 µg g⁻¹.

INTRODUÇÃO

A grafite é o alótropo mais estável do carbono, em condições normais de temperatura e pressão, sendo formada por folhas planares de átomos de carbono arranjados em estruturas hexagonais denominadas grafeno.¹⁻² A grafite pode sofrer uma inserção de moléculas entre as camadas de grafeno, originando compostos de intercalação da grafite (CIGs), os quais, ao passar por um processo de esfoliação em altas temperaturas (superiores a 1200 °C) sofrem elevada expansão entre as folhas de grafeno, originando compostos de grafite expandida (EG) com uma elevada área superficial.²⁻⁵ Compostos de EG podem sofrer um processo de compressão dando origem a grafite flexível, sendo fabricadas industrialmente em folhas altamente flexíveis com espessuras e larguras variadas.^{4,6-8}

A grafite flexível é um material com elevada resistência térmica e química sendo amplamente aplicada como material de juntas para cabeçotes a serem usados em elevadas temperaturas ou em ambientes quimicamente agressivos⁷⁻⁸, como selos refratários, usinas de destilação de petróleo, material de vedação, em aplicações nucleares e como material para blindagem da radiação eletromagnética.⁹⁻

11

No entanto, cabe destacar que alguns problemas podem ser observados durante a utilização da grafite flexível devido à presença de resíduos remanescentes entre as camadas da grafite.

¹ Tan, J. C., Cheetham, A. K., *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.

² Anderson, S. H., Chung, D. D. L., *Carbon* 22 (1984) 253-263.

⁵ Chugh, R., Chung, D. D. L., *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.

⁴ Hoi, Y. M., Chung, D. D. L., *Carbon* 40 (2002) 1134-1136.

⁶ Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

⁸ Reynolds lii, R. A., Greinke, R. A., *Carbon* 39 (2001) 479-481.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

⁹ Chen, P.-H., Chung, D. D. L., *Carbon* 50 (2012) 283-289.

¹¹ Badenhurst, H., *Carbon* 66 (2014) 674-690.

¹² Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 1068-1133.

Estes resíduos são provenientes da eliminação incompleta dos intercalantes durante o processo de esfoliação.¹² Parte destes intercalantes permanecem no interior da grafite expandida limitando a utilização da grafite flexível como, por exemplo, na vedação de superfícies metálicas, haja vista que os resíduos contribuem no processo de corrosão destas superfícies.¹³ Neste sentido, torna-se de suma importância o controle de qualidade da grafite flexível a fim de reduzir possíveis contaminantes neste material e conseqüentemente melhorar a eficiência nas suas diversas aplicações. Sob esse aspecto as normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P (*Non metallic Impurity Limits General Electric Nuclear Energy Company*) limitam a concentração de alguns contaminantes em amostras de grafite flexível com destaque para os metais com baixo ponto de fusão como Ag, As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn e Zn. De acordo com as normas a concentração máxima permitida para cada elemento é de 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o total de elementos presentes na amostra.

Nesse contexto, objetivou-se com este trabalho propor um método de preparo de amostra para grafite flexível visando a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES. É importante destacar que não há relatos na literatura de trabalhos que reportem sobre métodos de preparo de amostra para grafite flexível bem como não foram encontrados métodos oficiais de preparo de amostra para determinação de elementos traço em grafite flexível o que enfatiza a relevância do presente trabalho.

¹³ Xiling, C., Kemin, S., Jihui, L., Jinpeng, L., *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos o processo de produção da grafite flexível, suas características físicas e químicas e as principais aplicações industriais. Em seguida serão apresentados os métodos de preparo de amostra estudados neste trabalho para decomposição da grafite flexível, como combustão por via seca, digestão em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC). Por fim, será descrita a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado empregada para determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em amostras de grafite flexível.

2.1 Grafite flexível: produção, características e aplicações

O carbono é um elemento diferenciado, principalmente, em relação às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, sob diferentes condições de temperatura e pressão, compostos com estruturas e propriedades físicas e químicas inteiramente distintas podem ser formados, como é o caso da grafite e do diamante.¹⁴

A grafite é o alótropo mais estável do carbono, em condições normais de temperatura e pressão. Sua estrutura é formada por folhas planares de átomos de carbono arranjados em estruturas hexagonais denominadas grafeno, onde os átomos de carbono encontram-se ligados de forma covalente, possuindo um comprimento de ligação de 1,42 Å. Conforme ilustrado na Figura 1, ao longo do eixo-c da estrutura da grafite, forças de Van der Waals mantêm as camadas planares unidas a uma distância de 3,35 Å.^{1-2,6}

¹⁴ Cocco, C. R., Centro de Mestrado Acadêmico em Nanociências, UNIFRA, Santa Maria, 2008.

¹ Tan, J. C., Cheetham, A. K., *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.

² Anderson, S. H., Chung, D. D. L., *Carbon* 22 (1984) 253-263.

⁶ elzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

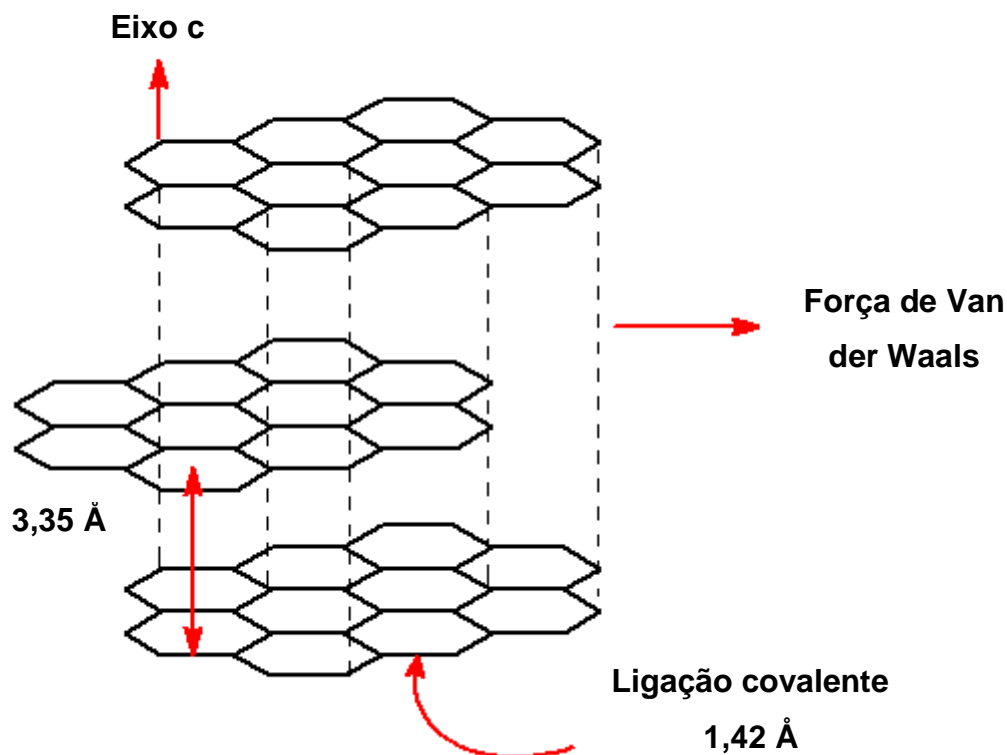


Figura 1. Estrutura da grafite formada por folhas de grafeno, representando o eixo c, o comprimento de ligação entre os átomos de carbono e a distância entre as folhas planares de grafeno (adaptado de Tan e Cheethan, 2011).¹

A força de ligação na grafite é muito maior no interior das camadas do que perpendicularmente a elas.^{6,15} Face a isto a grafite possui fácil clivagem e morfologia principal em flocos e folhas.⁶

A grafite pode sofrer uma inserção de moléculas entre as camadas de grafeno, originando compostos de intercalação da grafite (GICs).¹⁵⁻¹⁶ As camadas de grafeno podem ser intercaladas com substâncias receptoras ou doadoras de elétrons. Entre as espécies doadoras de elétrons, destacam-se os metais alcalinos, como sódio e potássio, enquanto que, entre as espécies receptoras de elétrons, destacam-se os halogênios, como íons iodeto, e ácidos concentrados, como nítrico e sulfúrico.¹⁶⁻¹⁷

¹ Tan, J. C., Cheetham, A. K., *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.

⁶ Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

¹⁵ Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012).

¹⁶ Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A. K., *Polymer Science* 36 (2011)

¹⁷ Chung, D. D. L., *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4190-4198.

Após o processo de intercalação, os GIC podem passar por um processo de expansão ou esfoliação originando compostos de grafite expandida (EG).^{2,9,15} O processo de esfoliação consiste em submeter os GIC a elevadas temperaturas (superiores a 1200 °C), fazendo com que a grafite sofra uma elevada expansão unidirecional ao longo do eixo c, conforme está ilustrado na Figura 2. O material formado pelo processo de expansão possui uma elevada área superficial, sendo que, durante a esfoliação, esta área superficial pode aumentar cerca de 100 vezes.^{2-5,18} De acordo com Hoi et al⁴, Chugh et al⁵ e Luo et al⁷ durante o processo de esfoliação a grafite tem sua área superficial aumentada para cerca de 15 m² g⁻¹, fazendo com que este material seja usado, também, como substrato para adsorção.

Sengupta et al¹⁶ destacam que, industrialmente, a EG é produzida submetendo grafite natural a tratamento com H₂SO₄ seguida de elevado choque térmico.

O processo de intercalação e esfoliação das folhas da grafite estão ilustrados na Figura 2.

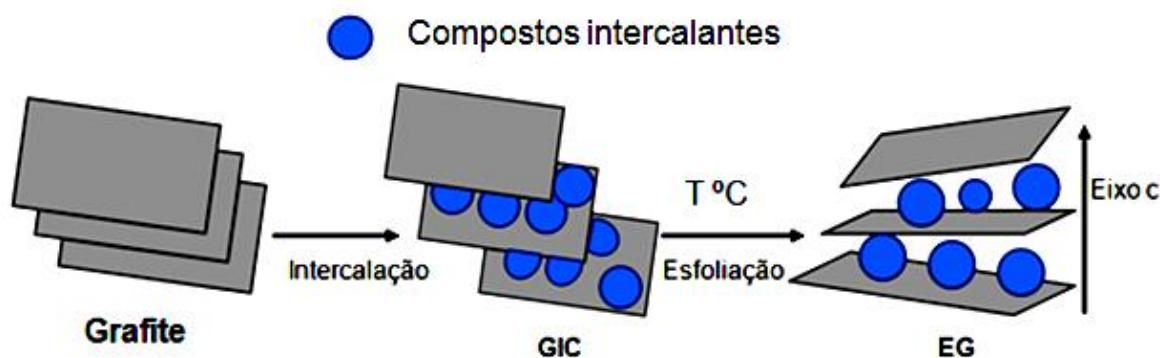


Figura 2. Representação do processo de intercalação da grafite para obtenção de compostos intercalados da grafite (GIC) seguida de aquecimento a temperaturas de aproximadamente 1200 °C para esfoliação e formação da grafite expandida (EG). (adaptado de Sengupta et al, 2011).¹⁶

² Anderson, S. H., Chung, D. D. L., *Carbon* 22 (1984) 253-263.

⁹ Chen, P.-H., Chung, D. D. L., *Carbon* 50 (2012) 283-289.

¹⁵ Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012).

⁴ Hoi, Y. M., Chung, D. D. L., *Carbon* 40 (2002) 1134-1136.

⁵ Chugh, R., Chung, D. D. L., *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.

¹⁸ Celzard, A., Schneider, S., Maréché, J. F., *Carbon* 40 (2002) 2185-2191.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

¹⁶ Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A. K., *Polymer Science* 36 (2011)

O processo de esfoliação promove a decomposição térmica dos intercalantes, formando uma fase gasosa entre as camadas de grafeno. Esse fenômeno leva a formação instantânea da grafite expandida (EG).¹⁷ Normalmente, grande parte destes intercalantes decompostos são eliminados das camadas da grafite. Durante esse processo, são liberados os respectivos gases dos GICs como, por exemplo, NO_x e SO_x , promovendo assim, o aumento da pressão no interior das camadas da grafite, e conseqüentemente, ocasionando o aumento na distância do eixo-c.^{5,15,17}

Na etapa seguinte à esfoliação os compostos de EG podem sofrer um processo de compressão dando origem a grafite flexível. O processo de compressão consiste, portanto, na última etapa para produção da grafite flexível.^{4,6-8} Industrialmente a grafite flexível é fabricada na forma de películas altamente flexíveis estando disponíveis em uma variedade de espessuras e larguras.⁶

Durante o processo de compressão, compostos de EG são mecanicamente interligados, produzindo assim folhas de grafite flexível livres de ligantes, ou seja, essencialmente formadas por grafite, contendo apenas uma quantidade mínima de resíduos proveniente dos intercalantes utilizados para sua expansão.⁶⁻⁷ Celzard et al⁶ enfatizam que, ao contrário de outros materiais, a grafite flexível é uma matriz compactada sem a presença de qualquer ligante. Como resultado, a grafite flexível é um material termicamente e quimicamente resistente.⁷

Durante a produção da grafite flexível, a compressão induz a uma orientação no material de tal forma que cada folha de grafite tende a situar-se dentro de um plano perpendicular a pressão aplicada. Face a isso as propriedades anisotrópicas na grafite flexível são aumentadas. A anisotropia, por sua vez, é o fenômeno pelo qual certas propriedades físicas de um mesmo material podem apresentar variações dependendo da direção que a mesma é determinada.⁶ A Figura 3 ilustra o aumento da anisotropia após compressão da grafite expandida com conseqüente produção da grafite flexível.

¹⁷ Chung, D. D. L., Exfoliation of graphite, *Journal of Materials Science* 22 (1987).

⁵ Chugh, R., Chung, D. D. L., Flexible graphite as a heating element, *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.

¹⁵ Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012)

⁴ Hoi, Y. M., Chung, D. D. L., *Carbon* 40 (2002) 1134-1136.

⁶ Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

⁸ Reynolds Iii, R. A., Greinke, R. A., *Carbon* 39 (2001) 479-481.

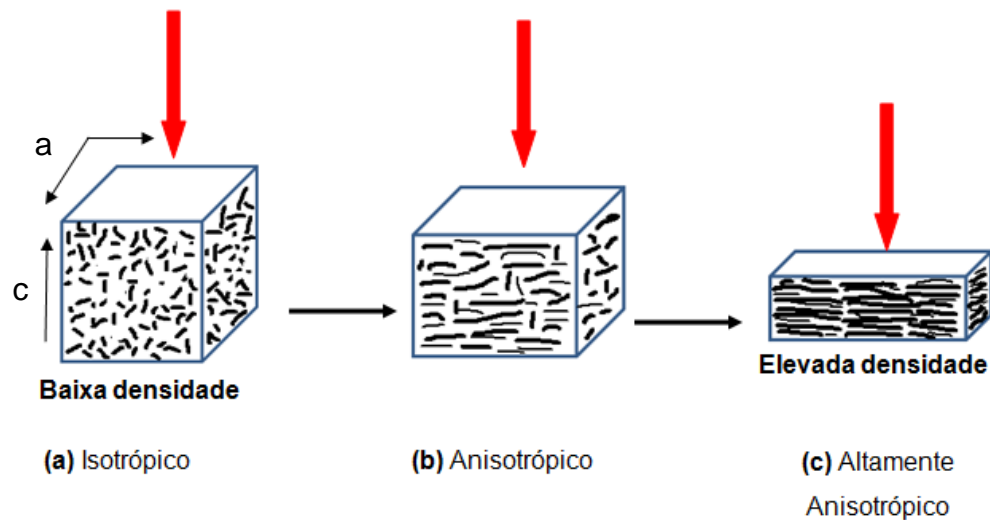


Figura 3. Etapa de compressão da EG (a) propriedade isotrópica devido à desorganização das EGs; (b) e (c) aumento da compressão elevando as propriedades anisotrópicas do material devido à orientação da EG. (adaptado de Celzard, 2005).⁶

Devido a esta organização perpendicular a pressão aplicada, a grafite flexível apresenta uma elevada impermeabilidade a fluídos, ao longo da direção “a” (Figura 3a), devido, principalmente, a sua baixa porosidade.^{3,6}

Luo et al⁷ destacam que, devido a microestrutura envolvendo as camadas da grafite estarem, preferencialmente, em paralelo à superfície da grafite flexível, faz com que esta apresente elevada condutividade térmica e elétrica no plano da folha.

A combinação de elasticidade, impermeabilidade e resistência química e térmica torna a grafite flexível atraente para o uso como material de juntas para cabeçotes a serem usadas em elevadas temperaturas ou em ambientes quimicamente agressivos⁷⁻⁸, como selos refratários em fornos, usinas de destilação de petróleo, aplicações nucleares, como material de vedação e material para blindagem de radiação eletromagnética interferente.^{9-11,19-20}

⁶ Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

³ Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., *Carbon* 40 (2002) 2713-2718.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

⁸ Reynolds Iii, R. A., Greinke, R. A., *Carbon* 39 (2001) 479-481.

⁹ Chen, P.-H., Chung, D. D. L., *Carbon* 50 (2012) 283-289.

¹⁰ Kobayashi, M., et al., Y., *Materials Characterization* 69 (2012).

¹¹ Badenhorst, H., *Carbon* 66 (2014) 674-690.

¹⁹ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 34 (1996) 1293-1294.

²⁰ Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 279-285.

Destaca-se, também, que a grafite flexível apresenta elevada resiliência, ou seja, uma reversibilidade em termos da variação dimensional à compressão, e alta resistência à tração, sendo estas características essenciais para o uso repetido da grafite flexível como material de vedação.⁷ A alta resistência à tração é uma característica importante, uma vez que torna a grafite flexível forte o suficiente para resistir à quebra durante as operações de rotina.⁸

Estas características da grafite flexível permitem que esta seja fabricada numa variedade de formas, podendo, assim, se adaptar para uma ampla variedade de aplicações.⁸

No entanto, cabe destacar que alguns problemas podem ser observados durante a aplicação da grafite flexível devido à presença de resíduos remanescentes entre as camadas da grafite. Estes resíduos são provenientes da eliminação incompleta dos intercalantes durante o processo de esfoliação.¹² Partes destes intercalantes permanecem no interior da grafite expandida limitando a utilização da grafite flexível como, por exemplo, na vedação de superfícies metálicas, haja vista que os resíduos contribuem no processo de corrosão destas superfícies.¹³ Neste sentido, torna-se de suma importância o controle de qualidade da grafite flexível a fim de reduzir possíveis contaminantes neste material e conseqüentemente melhorar a eficiência nas suas diversas aplicações. Sob esse aspecto as normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P (*Non metallic Impurity Limits General Electric Nuclear Energy Company*) limitam a concentração de alguns contaminantes em amostras de grafite flexível, destinadas a aplicações nucleares, com destaque para os elementos com baixo ponto de fusão como Ag, As, Bi, Cd, Ga, Hg, In, Pb, Sb, Sn e Zn. De acordo com as normas a concentração máxima permitida para cada elemento é de 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o total de elementos presentes na amostra.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

⁸ Reynolds Iii, R. A., Greinke, R. A., *Carbon* 39 (2001) 479-481.

¹² Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., *Polymer Science* 34 (2009) 1068-1133.

¹³ Xiling, C., Kemin, S., Jihui, L., Jinpeng, L., *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.

2.2 Métodos de preparo de amostra

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter à amostra a um tratamento adequado visando a solubilização dos elementos de interesse e posterior determinação destes por técnicas analíticas apropriadas. A determinação de elementos em amostras de natureza orgânica e inorgânica requer, com exceção das técnicas analíticas com amostragem direta de sólidos, que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa.²¹

Esta primeira etapa pode variar desde um simples polimento da superfície de uma amostra até a completa transformação da amostra sólida em uma solução compatível com o método de determinação. A escolha do procedimento de decomposição depende de vários fatores, tais como a natureza do elemento a ser determinado, a concentração do elemento presente na amostra, a natureza da amostra, a técnica analítica que será utilizada para determinação do analito bem como a exatidão e precisão desejadas.²¹⁻²²

Idealmente, a etapa de preparo de amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, fazer uso de pequenos volumes de reagentes, permitir o processamento de um grande número de amostras, evitar perdas do analito e contaminação bem como produzir resultados precisos e exatos. Cabe salientar que, dentre as operações analíticas, a etapa de preparo de amostras é a mais crítica, uma vez que é nesta etapa que podem ocorrer a maior parte dos erros.²¹⁻²³

Os erros existentes na análise podem ser devidos a contaminação oriundas de impurezas presentes no ar, nos reagentes e materiais utilizados na análise, sendo que a contaminação pode ser minimizada pela utilização de sistemas fechados para o preparo de amostras.²¹

A seguir, serão abordados os métodos de preparo de amostras empregados neste trabalho para decomposição da grafite flexível, tais como decomposição por via seca, decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC).

²¹ Krug, F. j., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²² Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., *Química Nova* 20 (1997) 638-643.

²³ Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012).

Cabe salientar que não foram encontrados relatos, na literatura, de métodos de preparo de amostras para decomposição de grafite flexível visando a determinação elementar.

2.2.1 Decomposição por via úmida

A decomposição de materiais orgânicos por via úmida se dá pelo aquecimento da amostra na presença de ácido mineral oxidante, de misturas de ácidos oxidantes ou mistura de um ácido oxidante com H_2O_2 .^{21,24} Destaca-se, dentre os ácidos mais comumente utilizados, o HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HF e $HClO_4$.²⁵ Dependendo do poder oxidante do ácido ou mistura de ácidos utilizados bem como da temperatura atingida durante a decomposição, torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, convertendo os analitos em cátions inorgânicos que permanecem na solução.²¹

A decomposição por via úmida pode ser feita em sistema aberto ou fechado.²⁵ Os métodos de decomposição por via úmida em sistemas abertos são amplamente utilizados para decompor amostras de diferentes matrizes para a posterior determinação de metais.^{21,26} No entanto apresentam algumas desvantagens quando comparada com métodos de decomposição em sistemas fechados, tais como temperatura máxima limitada pelo ponto de ebulição do ácido. No caso do HNO_3 , a temperatura não deve exceder a 121 °C (ponto de ebulição do ácido) o que é insuficiente para a decomposição de matrizes mais complexas, como as com elevado teor de gordura e estruturas contendo anéis aromáticos, por exemplo.²¹ Problemas de contaminação e perdas do analito por volatilização também estão associados aos métodos de decomposição em sistemas abertos.^{25,27}

Problemas como estes podem ser minimizados com o uso de sistemas fechados os quais propiciam maior eficiência na decomposição de amostras bem como a redução no tempo de decomposição.²⁵

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²⁴ Barrett, P., Davidowski, L. J., Penaro, K. W., Copeland, T. R., *Analytical Chemistry* 50 (1978) 1021-1023.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²⁶ Wasilewska, M., Goessler, W., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 1121-1125.

²⁷ Smith, F. E., Arsenault, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

De acordo com Krug²¹ sistemas fechados proporcionam decomposição eficiente de matrizes orgânicas um vez que tais sistemas possibilitam a utilização de temperaturas mais elevadas e conseqüentemente um maior poder oxidante dos ácidos, o que não é possível em sistemas abertos. Além disso, os sistemas fechados são essencialmente isolados da atmosfera do laboratório minimizando, assim, problemas de contaminação. Outra vantagem dos sistemas fechados é que eles evitam a perda de espécies voláteis que podem ocorrer quando a decomposição é realizada em sistemas abertos.²⁸⁻²⁹

Métodos de decomposição usando sistemas fechados podem ser aquecidos de forma convencional ou com o auxílio da radiação micro-ondas. A seguir será abordado o método de decomposição por via úmida usando aquecimento por radiação micro-ondas.

2.2.1.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Nas últimas décadas, métodos de decomposição em sistemas fechados usando aquecimento por radiação micro-ondas vem sendo amplamente utilizados em laboratórios de todo o mundo.^{25,27} Mesko et al³⁰ enfatizam que as técnicas de decomposição de amostras tiveram uma melhora nas últimas décadas devido, principalmente, ao desenvolvimento de sistemas de decomposição por micro-ondas os quais combinam baixo tempo e alta eficiência de decomposição.

A principal diferença entre o sistema de aquecimento convencional e o sistema de aquecimento por radiação micro-ondas está na forma como a energia é transferida para a solução. Em sistemas convencionais a transferência de energia ocorre de forma condutiva, sendo que primeiramente são aquecidas as paredes do frasco de decomposição para, em seguida, o aquecimento ser transferido para a solução. No caso do aquecimento por radiação micro-ondas, são utilizados frascos

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²⁸ Antes, F. G., et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

²⁹ Knapp, G., *Mikrochim Acta* 104 (1991) 445-455.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²⁷ Smith, F. E., Arsenault, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

transparentes à radiação, geralmente de quartzo, e, por esta razão, a solução é diretamente aquecida. O aquecimento se dá, principalmente, pela interação da radiação micro-ondas com os íons em solução e com solventes polares, provocando a migração iônica e a rotação dos dipolos.²¹

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons, causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das micro-ondas. Por sua vez, a rotação dos dipolos está relacionada ao efeito que o campo oscilante das micro-ondas causa nas moléculas polares. Na presença de um campo elétrico alternado, as moléculas dipolares tendem a se orientar de acordo com a polaridade do campo, causando o aquecimento da solução.²¹

A decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD, do inglês *microwave-assisted wet digestion*) tem sido amplamente empregada para decomposição de uma variedade de amostras, tais como sedimentos³¹, alimentos^{26,32-33}, material biológico^{24,34-36}, plantas³⁷ entre outros.^{22,38}

2.2.2 Decomposição por combustão

Métodos de decomposição utilizando reações de combustão baseiam-se na reação da matéria orgânica com o oxigênio em altas temperaturas. Na combustão, a reação química normalmente envolve dois componentes, um combustível e um oxidante e resultam, principalmente, na conversão da matéria orgânica em CO₂ e

²¹ Krug, F. j., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

³¹ Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J. R., *Talanta* 82 (2010) 1421-1425.

²⁶ Wasilewska, M., Goessler, W., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 1121-1125.

³² Seco-Gesto, E. M., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., *Talanta* 72 (2007) 1178-1185.

³³ Costa, L. M., et al., *Journal of Food Composition and Analysis* 22 (2009) 238-241.

²⁴ Barrett, P., Davidowski, L. J., Penaro, K. W., Copeland, T. R., *Analytical Chemistry* 50 (1978) 1021-1023.

³⁴ Nóbrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., de Campos Jordão, C. E. K. M. A., Pollo, F., *Talanta* 98 (2012).

³⁶ Zhou, C. Y., Wong, M. K., Koh, L. L., Wee, Y. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 585-590.

³⁷ Bizzi, C. A., Barin, J. S., Müller, E. I., Schmidt, L., Nóbrega, J. A., Flores, E. M. M., *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

²² Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., *Química Nova* 20 (1997) 638-643.

³⁸ Nóbrega, J. A., Trevizan, L. C., Araújo, G. C. L., Nogueira, A. R. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1855-1876.

H₂O. Após a combustão, os analitos podem ser convertidos em compostos não voláteis ou em compostos gasosos sendo que os produtos da combustão podem ser dissolvidos numa solução adequada à natureza do analito para posterior determinação.²⁵

O preparo de amostras por combustão pode ser feito em sistemas aberto e fechado e representa um método adequado para decomposição de amostras orgânicas de difícil decomposição, resultando em soluções com baixo teor de carbono residual. A combustão em sistema aberto permite a oxidação da amostra se o oxigênio for continuamente fornecido para a reação. Para sistemas fechados, em geral, a pressão resultante é dependente da massa de amostra, da disponibilidade de oxigênio, das dimensões do frasco de decomposição bem como da velocidade da reação.²⁵

A decomposição por combustão apresenta como vantagens, além da eficiência na oxidação da amostra^{28,30}, o baixo consumo de reagentes²⁸ e baixos valores de branco devido ao elevado grau de pureza do oxigênio quando este é comparado com os ácidos inorgânicos normalmente utilizados nos métodos de decomposição por via úmida.³⁰

Dentre os principais métodos de combustão destacam-se a combustão por via seca em sistema aberto e a combustão em sistema fechado, os quais serão discutidos nos próximos capítulos.

2.2.2.1 Decomposição por via seca em sistema aberto

O método de decomposição por via seca em sistema aberto baseia-se na queima da fração orgânica da amostra com o oxigênio do ar, o qual atua como oxidante, obtendo-se um resíduo inorgânico, na forma de cinzas, solúvel em ácido diluído^{21,23}, geralmente ácido nítrico ou clorídrico.³⁹

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²⁸ Antes, F. G., et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

²¹ Krug, F. j., *Preparo de amostras*. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²³ Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012).

³⁹ Hoenig, M., Baeten, H., Vanhentenrijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, P., *Analytica Chimica Acta* 358 (1998).

A amostra é pesada sobre um cadinho, geralmente de platina ou porcelana, e aquecida em forno tipo mufla, em temperaturas que variam entre 450 e 550 °C, até que todo o material orgânico seja queimado, resultando em um resíduo inorgânico não volátil constituído, principalmente, de óxidos de metais, sulfatos não voláteis, fosfatos, silicatos entre outros.^{21,39}

O método de decomposição por via seca apresenta algumas vantagens, tais como simplicidade, possibilidade de decompor massas elevadas de amostras e uso de volumes reduzidos de ácidos para dissolver o material inorgânico resultante, o que, por sua vez, torna-se útil quando o analito está presente em concentrações muito baixas.⁴⁰

No entanto, apesar da simplicidade do método, a decomposição completa da matéria orgânica pode exigir várias horas, o que limita sua aplicação para análise de rotina.²³ Outra limitação dos métodos de combustão em sistema aberto estão associadas a problemas de contaminação e a perda de elementos por volatilização. Como tais métodos operam em elevadas temperaturas, pode-se supor que elementos voláteis sejam parcialmente ou completamente perdidos.^{21,23,39,41-42}

De acordo com Krug²¹ alguns elementos são mais propensos à perda por volatilização se determinadas espécies estiverem presentes na matriz da amostra, como é o caso de íons cloreto, que podem reagir com metais formando cloretos voláteis. Elementos como Pb e Cd são facilmente perdidos desta maneira, como $PbCl_2$ e $CdCl_2$. Outro problema que pode estar associado a esta técnica é que a amostra pode reagir com o material do cadinho, sendo que o analito pode ficar adsorvido nas paredes do mesmo.

Em muitos casos, os procedimentos de decomposição são mais eficientes quando alguns aditivos são misturados à amostra antes de ser decomposta. Decomposições por via seca, quando acompanhadas por outros reagentes, além do

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

³⁹ Hoenig, M., Baeten, H., Vanhentenrijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, P., *Analytica Chimica Acta* 358 (1998).

⁴⁰ Jorhem, L., *Mikrochim Acta* 119 (1995) 211-218.

²³ Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012).

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁴² Flores, É. M. d. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., *Analytical Chemistry* 76 (2004).

oxigênio do ar, servem para acelerar a oxidação, prevenir a volatilização de certos componentes das cinzas bem como prevenir reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho.²¹

Os aditivos mais comuns são oxidantes, como o ácido nítrico ou nitratos. A perda por volatilização também pode ser evitada, em alguns casos, pela adição de ácido sulfúrico, onde cloretos relativamente voláteis, como PbCl_2 e CdCl_2 são convertidos em sulfatos não voláteis.^{21,43}

É importante salientar também que, dificilmente, o tempo total necessário para a completa decomposição da amostra, usando combustão por via seca, será menor que 6 horas, fato este que acaba dificultando o emprego rotineiro deste procedimento em laboratório.⁴⁴

2.2.2.2 Decomposição por combustão em sistema fechado

Os procedimentos de decomposição baseados na combustão em sistemas fechados são representados, principalmente, por duas técnicas clássicas: o frasco de oxigênio ou frasco de Schöniger e a bomba de combustão.²⁵ Recentemente, métodos de combustão empregando radiação micro-ondas têm sido utilizados para decomposição de diversas amostras como carvão²⁸, petróleo^{23,45}, material botânico³⁷, elastômeros⁴¹, material biológico^{30,35}, entre outros.

No procedimento envolvendo a combustão no frasco de Schöniger a amostra é confinada em um envoltório, normalmente de papel, que é posicionada num suporte de platina inserido, por sua vez, no interior de um frasco de vidro (geralmente um erlenmeyer). No interior do frasco de vidro, é colocada uma

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

⁴³ Oliveira, E., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.

⁴⁴ Moraes, D. P. d., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²⁸ Antes, F. G., et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

²³ Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012).

⁴⁵ Pereira, J. S. F., et al., *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

³⁷ Bizzi, C. A., et al., *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

³⁵ Ming, Y., Bing, L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1447-1454.

quantidade adequada de solução absorvedora. Após, o frasco é preenchido com oxigênio à pressão atmosférica, com o intuito de auxiliar a combustão no interior do frasco. Em seguida dá-se a ignição da amostra, que pode ser elétrica, por lâmpadas ou de forma manual. Ao ser inserida no frasco contendo uma atmosfera de O_2 , a amostra queima rapidamente e os analitos são retidos na solução absorvedora adequada.^{21,25} Na Figura 4 está representado o frasco de combustão de Schöniger.

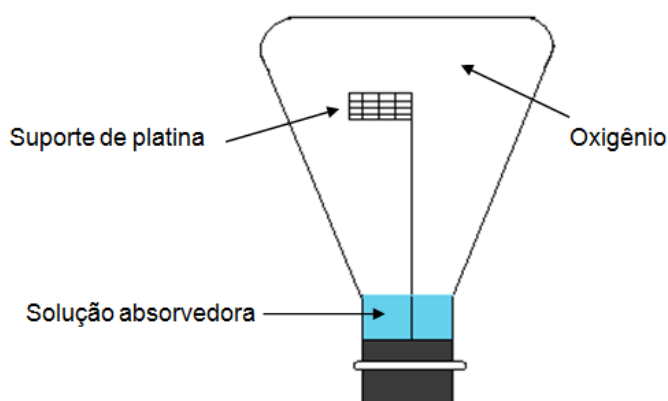


Figura 4. Frasco de Schöniger utilizado para decomposição de amostras por combustão em sistema fechado (adaptado de Flores et al, 2007).²⁵

Algumas vantagens estão associadas à utilização de frascos de Schöniger tais como baixo risco de perdas por volatilização e contaminação, rapidez na decomposição e simplicidade no processo. No entanto, algumas limitações são observadas neste método, como a possibilidade de oxidação incompleta da amostra devido, principalmente, a formação de fuligem durante a combustão, o que acaba interferindo na determinação de alguns elementos.²¹

No método da bomba de combustão, a amostra, na forma de comprimido, é inserida no interior de um frasco de aço inoxidável, que fica em contato com 2 eletrodos de platina para a ignição. Os vapores gerados pela combustão são absorvidos por uma solução adequada, normalmente de 5 a 10 mL, colocada no interior do frasco.^{21,25} Na figura 5 estão representadas as principais partes do

²¹ Krug, F. J., *Preparo de amostras*. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

sistema da bomba de combustão.

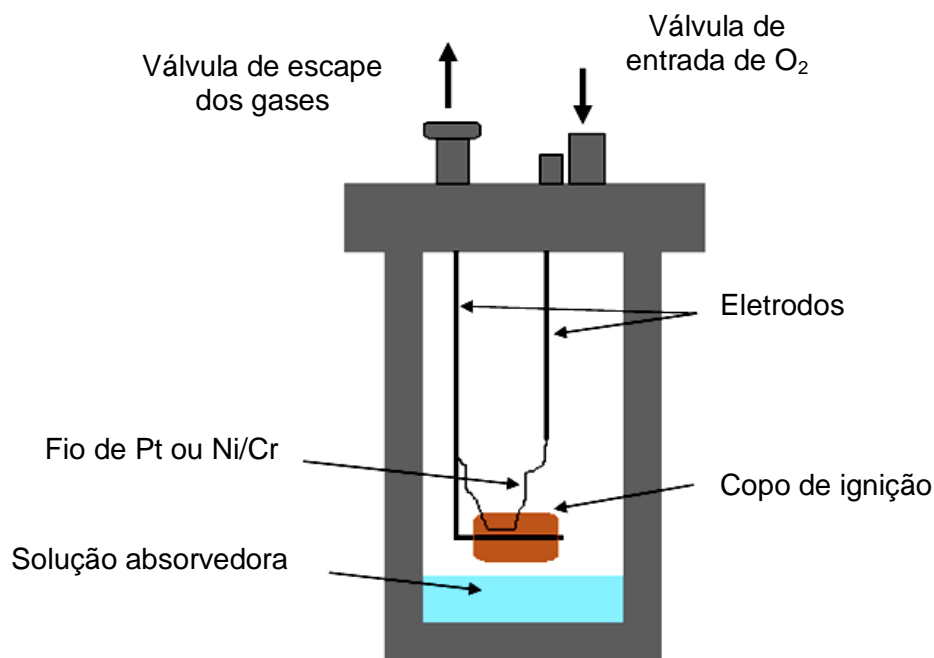


Figura 5. Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras por combustão em sistema fechado (adaptado de Flores et al, 2007).²⁵

A principal vantagem da bomba de combustão, quando comparada com os outros métodos, é a possibilidade de utilizar massas maiores de amostras. Contudo, problemas de contaminação podem ser observados, principalmente devido ao material de revestimento da bomba o que acaba se tornando um problema, principalmente, em casos de determinação de metais.²¹

Cabe destacar que métodos de combustão utilizando frasco de Schöniger e bomba de combustão são recomendados pela norma GE D50YP12 para decomposição de amostras orgânicas para posterior determinação de S e halogênios como Br, Cl, F e I. Ressalta-se que a mesma norma não reporta sobremétodos de decomposição de amostras visando a determinação dos elementos estudados neste trabalho.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²¹ Krug, F. J., *Preparo de amostras*. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

Aliando as vantagens dos métodos de combustão do frasco de Schöniger, da bomba de combustão e métodos de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado^{21,23,25}, Barin⁴⁶ propôs um método de decomposição de amostras por combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado.

A seguir, será abordado mais extensivamente o método de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas tendo em vista ser o método que forneceu melhores resultados neste trabalho para decomposição de amostras de grafite flexível.

2.2.2.2.1 Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas

Métodos de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC, do inglês *Microwave Induced Combustion*) envolvem a decomposição de amostras em frascos de quartzo pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os produtos gasosos são absorvidos em uma solução adequada à natureza do analito, sendo que uma etapa de refluxo pode ser aplicada para garantir a recuperação quantitativa dos mesmos.^{21,23,25}

Para o procedimento de decomposição por MIC é inserido, no interior do frasco de decomposição, um suporte de quartzo que tem como função, além de suportar a amostra, proteger a tampa de PTFE das chamas geradas durante a combustão. Os detalhes do frasco de decomposição e do suporte de quartzo para a amostra são ilustrados na Figura 6.

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²³ Mello, P. A., et al., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

⁴⁶ Barin, J. S., PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

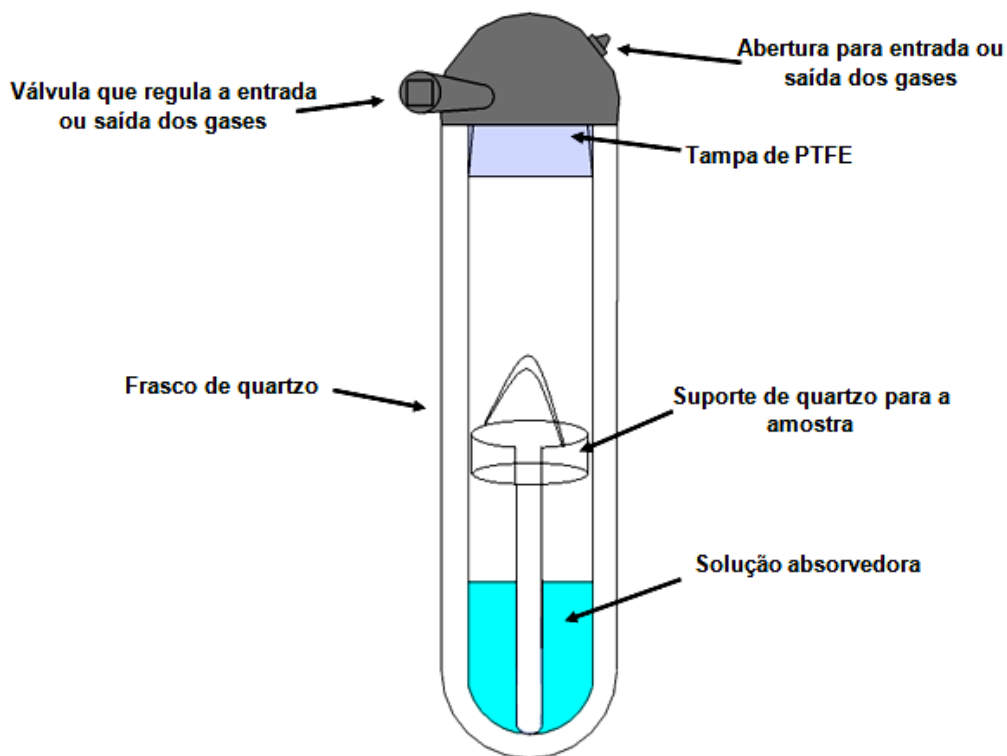


Figura 6. Frasco com suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (adaptado de Flores et al, 2004).²⁵

A decomposição por MIC consiste, basicamente em colocar a amostra na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com solução de NH_4NO_3 . Os frascos, contendo um volume adequado de solução absorvedora, são pressurizados com oxigênio e inseridos na cavidade do forno de micro-ondas.²¹ A radiação micro-ondas é aplicada como fonte de aquecimento e origina uma reação exotérmica entre o papel filtro e o NH_4NO_3 numa atmosfera pressurizada com oxigênio.²⁵ Na Figura 7 está mostrado um fluxograma com as etapas empregadas no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

²¹ Krug, F. J., *Preparo de amostras*. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

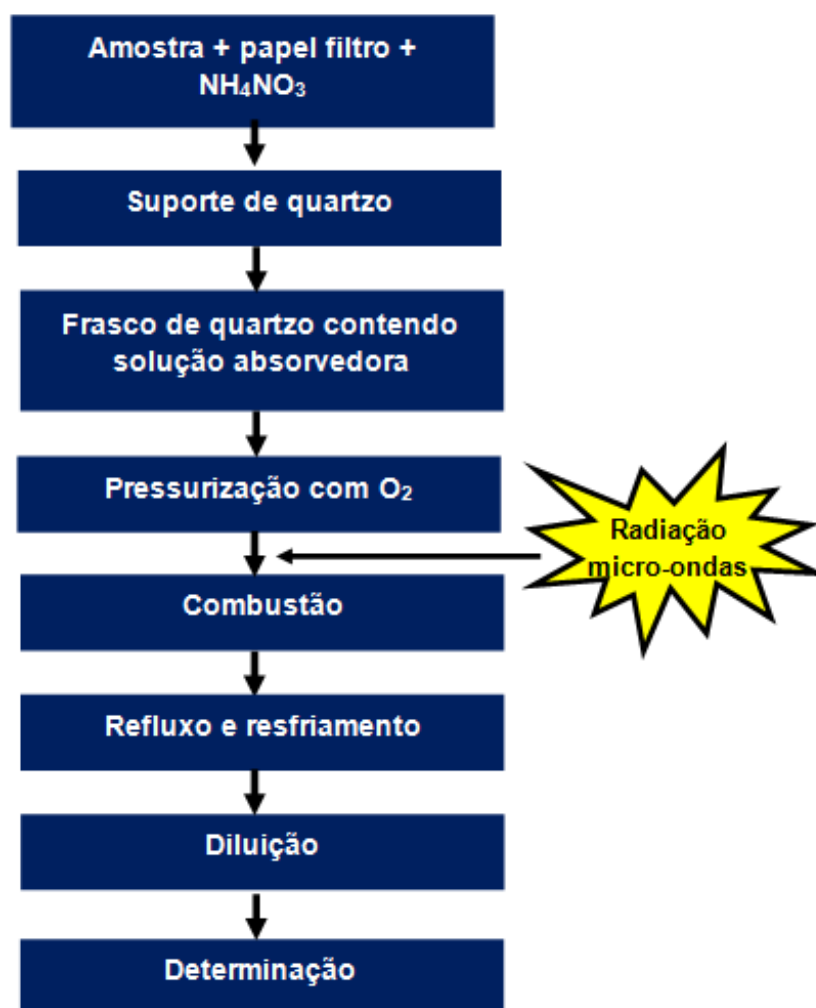


Figura 7. Etapas envolvidas no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (adaptado de Krug, 2010).²¹

O uso da radiação micro-ondas tem como vantagem evitar o contato direto da amostra com dispositivos para ignição, como eletrodos metálicos usados na bomba de combustão, o que minimiza possível contaminação relacionada a esses materiais.^{21,25}

Outras vantagens associadas aos métodos por MIC podem ser destacadas, tais como a possibilidade de decompor massas elevadas de amostra em frascos de volume relativamente pequenos (80 mL); possibilidade de decompor até oito

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

²⁵ Flores, É. M. M., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

amostras simultaneamente; valores dos brancos relativamente baixos, tendo em vista se tratar de um sistema fechado de decomposição; eficiente decomposição de matrizes orgânicas bem como a possibilidade de usar uma etapa de refluxo após a combustão, o que assegura uma remoção eficiente de analitos que possam estar aderidas as paredes internas do frasco.²¹

A decomposição por MIC tem sido extensivamente empregada para uma ampla variedade de amostras, tais como material biológico^{30,35,42}, petróleo^{23,45,47-48}, carvão^{28,49}, plantas^{37,50}, polímeros^{41,51}, alimentos^{30,42}, solos⁵²⁻⁵³ e fármacos⁴⁶.

A decomposição por MIC foi utilizada por Antes et al²⁸ para decomposição de amostras de carvão e posterior determinação de metais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para o procedimento proposto, amostras de 500 mg de carvão, na forma de comprimidos, foram colocadas sobre o suporte de quartzo e inseridos no frasco de decomposição. Como solução absorvedora, HNO₃ nas concentrações de 1,7, 3,5, 5,0, 7,0 e 14 mol L⁻¹ foram avaliadas. Os frascos foram pressurizados com 20 bar de oxigênio por 1 minuto e levados para o interior da cavidade do forno, sendo submetidos a radiação micro-ondas por 1 minuto a uma potência de 1400 W seguido de uma etapa de refluxo de 5 minutos.

²¹ Krug, F. J., Preparo de amostras. CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

³⁵ Ming, Y., Bing, L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1447-1454.

⁴² Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

²³ Mello, P. A., et al., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

⁴⁵ Pereira, J. S. F., et al., *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

⁴⁷ Mello, P. d. A., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.

⁴⁸ Pereira, J. S. F., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.

²⁸ Antes, F. G., et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁴⁹ Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

³⁷ Bizzi, C. A., Barin, J. S., et al., *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

⁵⁰ Mesko, M. r. F., et al., *Analytical Chemistry* 82 (2010) 2155-2160.

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁵¹ Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.

⁵² Picoloto, R. S., et al., *Analytical Methods* 4 (2012) 630-636.

⁵³ Picoloto, R. S., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

⁴⁶ Barin, J. S., PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

Após decomposição, os autores determinaram As, Cd e Pb por ICP MS e Hg por geração de vapor frio acoplado a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CV-ICP-MS). Após testes de fortificação, recuperações acima de 97% e desvio padrão inferior a 4% foram obtidos com o uso de HNO_3 5 mol L^{-1} usando uma etapa de refluxo adicional. O teor de carbono residual foi menor que 1% e os resultados obtidos para os CRMs apresentaram concordância superior a 95%.

Moraes et al⁴¹ usaram a MIC para decomposição de elastômeros visando a determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para o procedimento de MIC, 50 a 500 mg de amostra, na forma de comprimido, foram pesadas e inseridas no suporte de quartzo. Como solução absorvedora, 6 mL de HNO_3 nas concentrações de 2, 4 e 14 mol L^{-1} foram avaliadas, sendo as soluções inseridas nos interior dos frascos de decomposição. Os frascos foram pressurizados com 20 bar de oxigênio, fixados ao rotor e inseridos no interior da cavidade do forno de micro-ondas sendo submetidos ao seguinte programa de aquecimento: i) 1400 W por 60 segundos, ii) 1400 W por 5 minutos (etapa de refluxo) e iii) 0 W por 20 minutos para resfriamento. Após a decomposição, as soluções foram diluídas em água e analisadas por ICP OES. Como resultado os autores observaram que o uso de HNO_3 4 mol L^{-1} foi suficiente para obter recuperações quantitativas de todos os elementos. Os autores enfatizam, ainda, que HNO_3 concentrado também pode ser aplicado, no entanto, a sua utilização deve ser evitada de modo a reduzir o consumo de ácido bem como diminuir a acidez final das soluções.

Em recente trabalho desenvolvido por Flores et al⁵¹ amostras de fluorpolímeros foram decompostas por MIC para posterior determinação de elementos traços por ICP OES e ICP MS. Para o método de MIC, massas de amostra entre 100 a 400 mg foram prensadas na forma de comprimido e posicionadas na base do suporte de quartzo contendo papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} .

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁵¹ Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.

O suporte contendo a amostra foi inserido no frasco de decomposição previamente preenchido com 6 mL de solução absorvedora. Os autores avaliaram, como solução absorvedora, HNO_3 nas concentrações de 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 7,0, 10 e 14 mol L^{-1} . Os frascos foram pressurizados com 20 bar de O_2 durante 1 minuto, fixados ao rotor com capacidade para oito frasco e inseridos no interior da cavidade do forno de micro-ondas, sendo submetidos a 1400 W durante 1 minuto e 0 W por 20 minutos (resfriamento). Após a decomposição os autores determinaram Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni por ICP-MS e C, Ca, Fe, K e Mg por ICP OES. Como resultado os autores concluíram que o uso de HNO_3 5 mol L^{-1} se mostrou eficiente para a decomposição das amostras bem como apresentou recuperações quantitativas para todos os elementos. Os resultados também foram comparados com a análise por ativação neutrônica (NAA) onde os mesmos apresentaram concordância acima de 95%. O teor de carbono residual foi menor que 1% para todas as amostras de fluoropolímeros, o que demonstra a eficiente decomposição por MIC.

2.3 Determinação de elementos traço

2.3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Técnicas de espectrometria atômica têm sido amplamente empregadas para determinações de elementos em concentrações traço em diferentes amostras. Essas técnicas estão baseadas no uso da radiação eletromagnética que podem ser absorvidas ou emitidas por átomos presentes na amostra.⁵⁴

Na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado a energia externa necessária para atomização, ionização e excitação dos átomos é fornecida por um plasma de argônio. Por sua vez, plasma é uma mistura gasosa condutiva contendo concentrações significativas de espécies carregadas

⁵⁴ Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 2ª ed., Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos, (1999).

positivamente e elétrons. No plasma de argônio os íons argônio e os elétrons, formados a partir de uma faísca elétrica, são as espécies condutoras principais. Os íons argônio são capazes de absorver potência suficiente do gerador de radiofrequência (RF) para manter a temperatura do plasma elevada, em torno de 10.000 K.⁵⁵

O plasma é formado em uma tocha constituída por três tubos concêntricos de quartzo com diferentes vazões e entradas independentes de argônio. Na parte externa, o argônio é introduzido tangencialmente às paredes do tubo. O fluxo tangencial resfria as paredes internas do tubo central. Na parte intermediária entra o gás auxiliar, responsável por estabilizar o plasma e na parte interna tem-se a vazão do gás de arraste responsável por levar a amostra até o plasma.⁵⁵⁻⁵⁶

A introdução da amostra se dá através de nebulizadores que convertem a amostra líquida em aerossol, sendo então transportada para o plasma pelo gás de arraste.⁵⁷ A emissão atômica ou iônica do plasma é separada em seus comprimentos de onda constituintes por um dispositivo isolador de comprimento de onda, geralmente um monocromador ou um policromador. O comprimento de onda isolado é então convertido em sinal elétrico por um detector, podendo ser um tubo fotomultiplicador, dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês *coupled charge device*) ou dispositivo de injeção de carga (CID, do inglês *charge injection device*). Os sinais elétricos são então processados por um sistema computacional. Na Figura 8 estão representadas as etapas envolvidas na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

⁵⁵ Skoog, D. A., Fundamentos de Química Analítica. São Paulo, 2012.

⁵⁶ Giné, M. F., CENA, Universidade de São Paulo/USP, Piracicaba/SP.

⁵⁷ Nölte, J., ICP Emission Spectrometry - A Practical Guide, WILEY-VCH ed., Alemanha 2003.

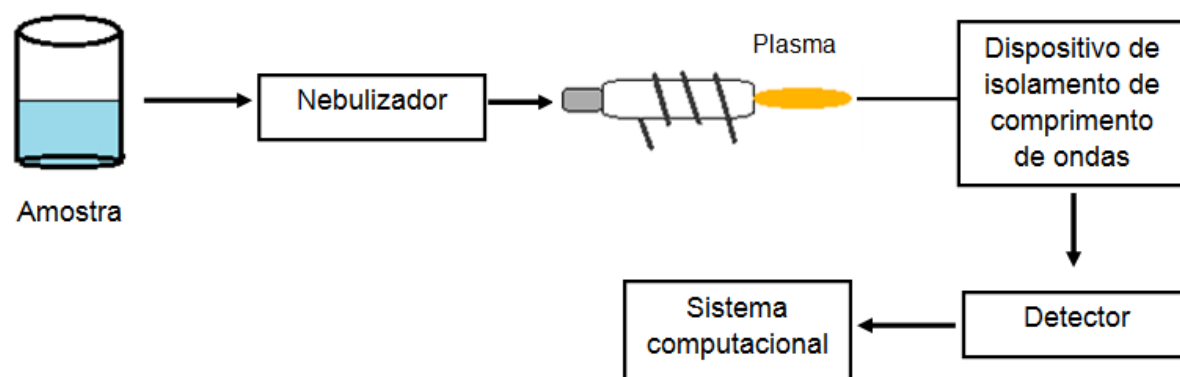


Figura 8. Diagrama de blocos de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (adaptado de Skoog, 2012).⁵⁵

A técnica de ICP OES tem sido amplamente utilizada para análise multielementar em diversos tipos de amostras^{32,37,41-42,48,50-51,58} o que facilita a utilização desta técnica em análises de rotina em laboratórios.⁵⁵ Adicionalmente, a técnica de ICP OES possui como vantagem os baixos limites de detecção (LD), sendo possível obter LDs na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

⁵⁵ Skoog, D. A., Fundamentos de Química Analítica. São Paulo, 2012.

³² Seco-Gesto, E. M., et al., *Talanta* 72 (2007) 1178-1185.

³⁷ Bizzi, C. A., et al., *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁴² Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

⁴⁸ Pereira, J. S. F., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.

⁵⁰ Mesko, M. r. F., et al., *Analytical Chemistry* 82 (2010) 2155-2160.

⁵¹ Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.

⁵⁸ Bizzi, C. A., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 394-398.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes, materiais e amostras utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, serão descritos os métodos de decomposição no qual as amostras foram submetidas bem como as condições utilizadas para determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES em amostras de grafite flexível e CRM.

3.1 Instrumentação

Para a decomposição das amostras de grafite flexível por via seca foi utilizado um forno tipo mufla (modelo LF0912, Jung®) e como recipiente para as amostras, foram utilizados cadinhos de platina, conforme Figura 9.

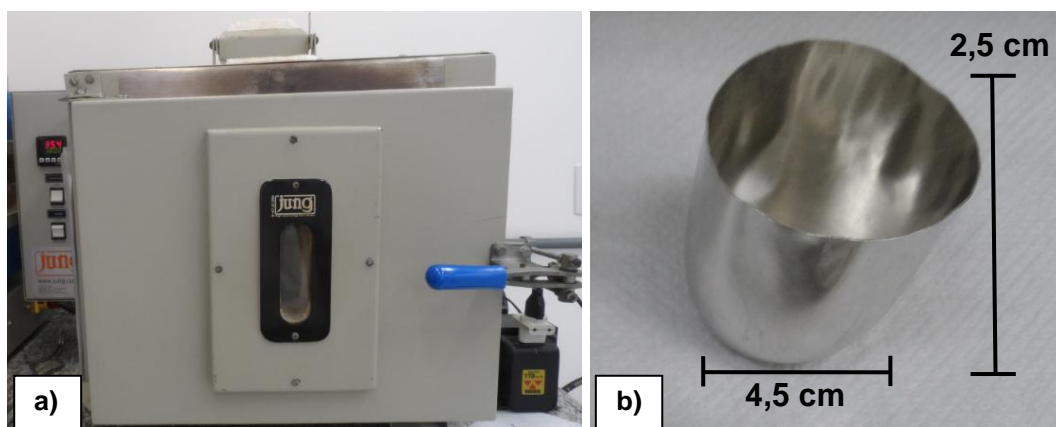


Figura 9. (a) Forno tipo mufla e (b) cadinhos de platina, empregados para decomposição das amostras por via seca.

Para o procedimento de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC), um forno de micro-ondas (Multiwave 3000® *Microwave Sample Preparation System*, Antoon Paar, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL e temperatura e pressão máximas de trabalho de 280 °C e 80 bar, respectivamente. O equipamento possui sensores capazes de efetuar a medida da temperatura e da pressão bem como controladores de tempo e da potência irradiada durante todo o processo de decomposição.

Na Figura 10 estão representados (a) o forno de micro-ondas comercial e (b) o rotor com os frascos de quartzo empregados.

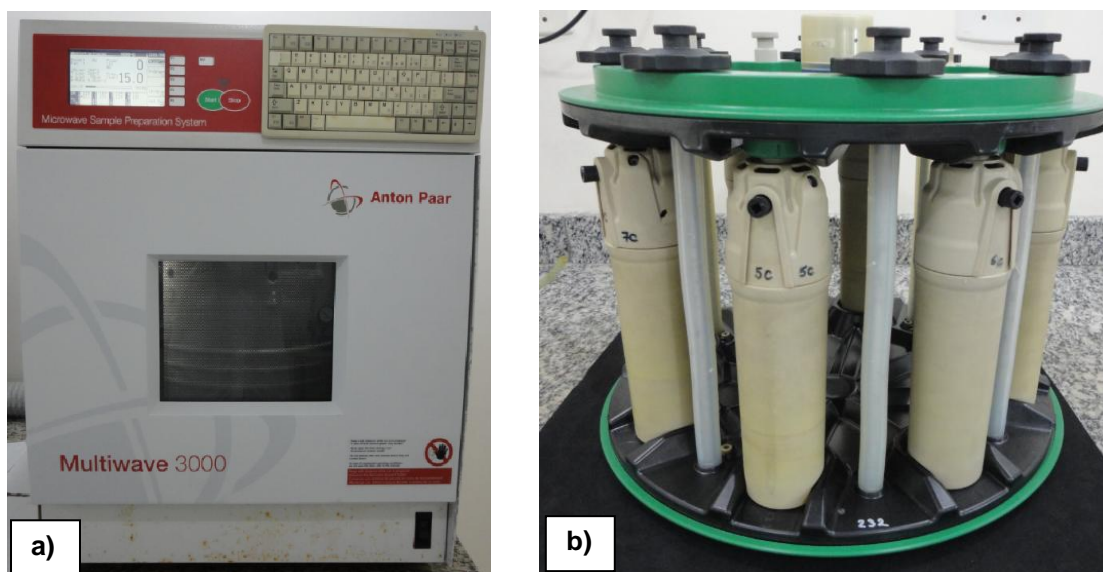


Figura 10. (a) Forno de micro-ondas comercial (Multiwave 3000[®]) e (b) rotor com os frascos de quartzo empregados para decomposição das amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas e por combustão iniciada por radiação micro-ondas.

A determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn, nas amostras de grafite flexível, foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer Optica 4300 DV, Shelton, USA) equipado com nebulizador pneumático do tipo GemCone[®], câmara de nebulização ciclônica e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado utilizando argônio (99,998% de pureza, White Martins, Brasil).

Na Tabela 1 são mostradas as condições operacionais para a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em amostras de grafite flexível por ICP OES.

Tabela 1. Condições operacionais para determinação de elementos traço, em grafite flexível, por ICP OES.

Parâmetro	Condição
Potência do gerador de radiofrequência	1400 W
Velocidade da bomba	2,1 mL min ⁻¹
Vazão do argônio principal	15 L min ⁻¹
Vazão do argônio auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do argônio do nebulizador	0,7 L min ⁻¹

Os comprimentos de ondas selecionados, os quais correspondem às principais (ou mais sensíveis) linhas de emissão dos elementos determinados neste trabalho estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2. Comprimentos de ondas selecionados para determinação de elementos traço por ICP OES nas amostras de grafite flexível.

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Ag	328,068 (I)*
As	188,979 (I)*
Cd	228,802 (I)*
Ga	294,364 (I)*
In	230,606 (I)*
Pb	220,353 (II)**
Zn	213,857 (I)*

* Linha de emissão atômica

** Linha de emissão iônica

Para todos os procedimentos de pesagem realizados neste trabalho, foi utilizada uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu) com resolução de 0,001 g e peso máximo de 220 g.

Moedor criogênico (modelo 6750, Spex Certi Prep, Metuchen, EUA) foi utilizado para moagem das amostras de grafite flexível. O ciclo de moagem adotado foi composto por duas etapas: i) pré congelamento por 90 segundos e ii) moagem por 2 minutos, sendo esse procedimento repetido por duas vezes.

Para o preparo dos comprimidos de grafite flexível utilizou-se uma prensa de aço (Manual Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra), que consiste em uma punção de aço de 13 mm de diâmetro que encaixa em um corpo de aço com um orifício central de 13 mm de diâmetro, na qual a amostra sólida previamente moída é inserida. A amostra foi prensada por meio de um mecanismo hidráulico com acompanhamento da pressão de compressão, sendo aplicada uma pressão de 2 toneladas por 1 minuto para a formação dos comprimidos.

3.2 Reagentes

Para o preparo das soluções, utilizou-se água previamente destilada, desionizada em coluna de troca iônica convencional, sendo purificada em um sistema Milli-Q[®] (Ultrapure Water Purification System, Millipore, USA) com resistividade mínima de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico concentrado P.A. (Merck, Alemanha) utilizado para decomposição das amostras por via úmida e como solução absorvedora na combustão iniciada por radiação micro-ondas, foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição, em sistema de destilação de quartzo (modelo duoPUR, *Subboiling Destillation System*, Itália).

Nitrato de amônio P.A. (Merck, Brasil) foi utilizado no preparo da solução 6 mol L⁻¹, a partir da dissolução do sal em água, a qual foi utilizada como iniciador de combustão no procedimento de MIC. Papéis filtro (Schleicher & Schull, nº 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha) descontaminados foram utilizados na base do suporte de quartzo do sistema de combustão. Para auxiliar na combustão da grafite flexível foi utilizada celulose microcristalina de grau farmacêutico.

As soluções de calibração usadas para a determinação dos elementos Ag, As, Cd, Pb e Zn por ICP OES foram preparados a partir de uma solução estoque multielementar SCP 33 MS (PlasmaCAL, Canadá) em concentrações entre 1 a 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v). Para a determinação de Ga e In, as soluções de calibração foram preparadas a partir de uma solução estoque multielementar Merck IV (Certipur, Merck, Alemanha) em concentrações de 2,5 a 20 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v). As soluções de calibração para a determinação de carbono residual nas amostras após decomposição foram feitas a partir de ácido cítrico P.A. (Vetec, Brasil), sendo preparadas a partir da dissolução do sólido em água. Também foram usadas soluções de referência de ítrio (Spex Certi Prep[®], EUA) como padrão interno para determinação de carbono residual.

Oxigênio, com grau de pureza de 99,6% (White Martins, Brasil) foi utilizado no procedimento de MIC sob pressão de 20 bar.

3.2.1 Descontaminação de materiais diversos

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água antes do uso.

Os papéis filtro utilizados na base do suporte de quartzo para o procedimento de MIC foram descontaminados através da lavagem (duas vezes) em HNO_3 10% (v/v) e uma vez com água em banho de ultrassom (Ultrasonic Cleaner 1440) e secos em capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil).

A celulose microcristalina, utilizada para auxiliar na combustão da amostra, foi descontaminada em HNO_3 10% (v/v) por cerca de 20 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, a celulose foi filtrada à vácuo sendo o filtrado lavado com água e seco, posteriormente, em capela de fluxo laminar.

Os frascos de quartzo para decomposição, bem como os suportes de quartzo, foram descontaminados através de um programa de aquecimento no forno micro-ondas constituído de uma etapa de 10 minutos a uma potência de 1000 W, seguindo-se de 20 minutos para o resfriamento. Ao término do programa, os frascos e suportes foram lavados com água antes do uso.

Os cadinhos de platina, usados na decomposição por via seca, foram descontaminados com HNO_3 10% (v/v) por pelo menos 24 horas e lavados com água antes do uso.

3.3 Amostras

Neste trabalho, os procedimentos de decomposição foram aplicados para amostras de grafite flexível para a posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

As amostras foram cedidas pelas empresas Graftech International (Ohio, Estados Unidos) e Centerflon Indústria e Comércio (São Paulo, Brasil), totalizando quatro amostras, as quais foram denominadas, aleatoriamente, pelas letras “A”, “B”, “C” e “D”.

Para o procedimento de decomposição por MIC, foram avaliadas diferentes formas de colocar a amostra na base do suporte de quartzo. Dessa forma, foram

avaliadas amostras na forma de comprimidos, amostras em pedaços (cortadas com auxílio de uma tesoura previamente descontaminada) bem como na forma moída.

Na Figura 11 estão apresentadas as amostras de grafite flexível usadas neste trabalho.

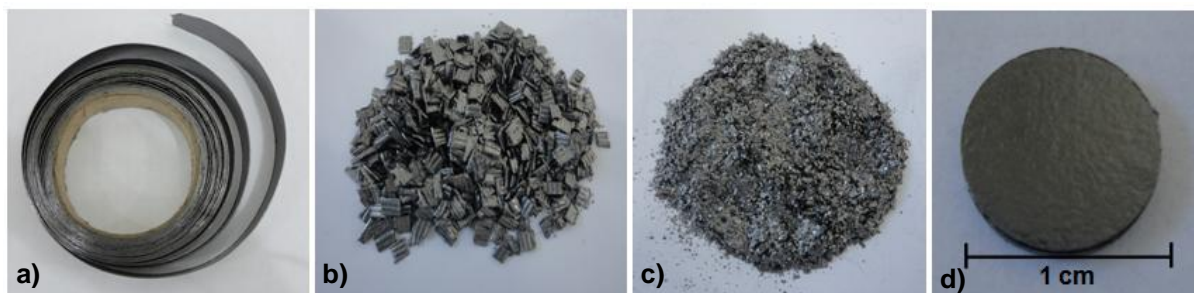


Figura 11. Amostras de grafite flexível usadas no procedimento de decomposição por MIC: a) amostra original, b) amostra em pedaços, c) amostra moída e d) amostra na forma de comprimido.

Também foi utilizado material de referência certificado (CRM, do inglês *certified reference materials*) de carvão (BCR 40-Trace elements in a coal) para avaliar a exatidão do procedimento de decomposição por MIC.

3.4 Procedimento de decomposição de amostras

3.4.1 Decomposição por via seca em forno tipo mufla

A decomposição das amostras de grafite flexível por via seca foi feita utilizando um forno tipo mufla.

Para o procedimento de decomposição, cerca de 1 g de amostra de grafite flexível na forma de pedaços e moída (Figura 11b e 11c) foi pesado em cadinhos de platina previamente descontaminados e inseridos no interior do forno tipo mufla. O forno foi aquecido a 400 °C por 2 horas e, posteriormente a 1000 °C por 4 horas. Em seguida, o material residual foi dissolvido em 3 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e a solução

final foi aferida a 15 mL com água em frasco volumétrico de polipropileno. Posteriormente, esta solução foi analisada por ICP OES.

Para determinação do teor de cinzas nas amostras, pesou-se os cadinhos antes e após o procedimento de decomposição.

3.4.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

Para a decomposição da amostra por via úmida assistida por radiação micro-ondas, 100 mg de grafite flexível, previamente moída em moinho criogênico (Figura 11c), foram transferidas para o frasco de quartzo, adicionando-se, em seguida, 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Posteriormente, os frascos de quartzo foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno de micro-ondas, sendo, então, submetidos ao programa de aquecimento, mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da grafite flexível por MAWD.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Nível de Exaustão
1	400	10	10	1
2	1000	10	10	1
3*	0	-	20	2

Taxa de aumento da pressão: 0,8 bar s^{-1} , temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

* Etapa de resfriamento

Ao final do procedimento de decomposição, as amostras foram transferidas para frascos volumétricos de polipropileno, sendo aferidas a 15 mL com água. Em seguida, as concentrações de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn foram determinadas por ICP OES.

3.4.3 Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)

O procedimento de decomposição por MIC, usado neste trabalho, difere do sistema comercial apenas em relação ao suporte de quartzo utilizado para a amostra. Neste suporte, o qual foi desenvolvido pelo Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria, foi adaptada uma peça de quartzo que serve como proteção da tampa de Teflon e auxilia na etapa de refluxo³⁰, conforme Figura 12.

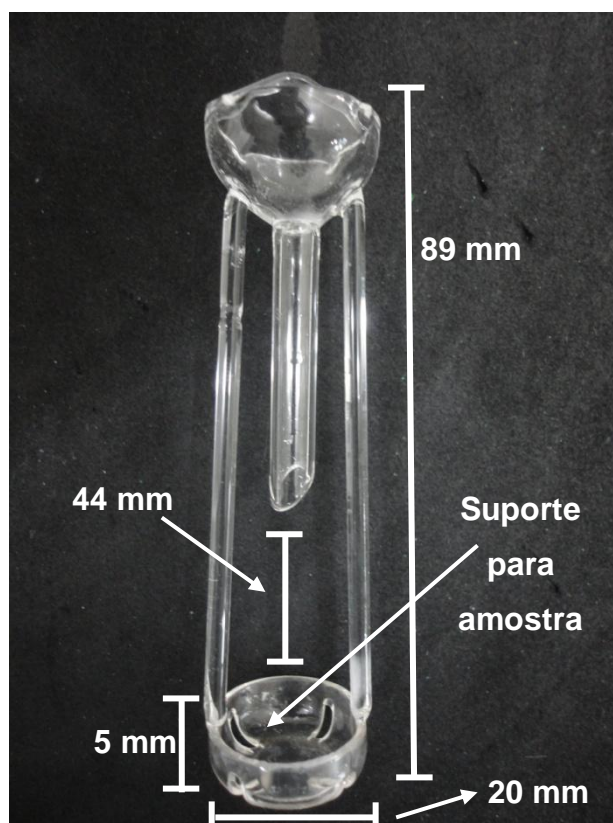


Figura 12. Suporte de quartzo utilizado no procedimento de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado (MIC).

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

Para a decomposição das amostras por MIC, colocou-se, na base do suporte de quartzo, papel filtro com, aproximadamente, 12 mg e 15 mm de diâmetro. Em seguida umedeceu-se o papel filtro com 50 μL de uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Ressalta-se que esta solução atua como iniciador de combustão, conforme já descrito anteriormente por Flores (2004).⁴²

Posteriormente, a amostra na forma de comprimido foi posicionada sobre o papel filtro no suporte de quartzo. Em seguida, adicionou-se 6 mL de solução absorvedora aos frascos de decomposição, sendo este volume o mínimo recomendado pelo fabricante para procedimento de combustão neste tipo de frasco. Posteriormente, o suporte contendo a amostra foi inserido no interior do frasco de decomposição.

Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e pressurizados com 20 bar de oxigênio durante 1 minuto com o auxílio de uma ponteira de PTFE. Na etapa de pressurização, a ponteira de PTFE foi posicionada no orifício utilizado para alívio de pressão sendo a válvula de escape dos gases mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco de quartzo fosse totalmente preenchido com oxigênio, conforme Figura 13.

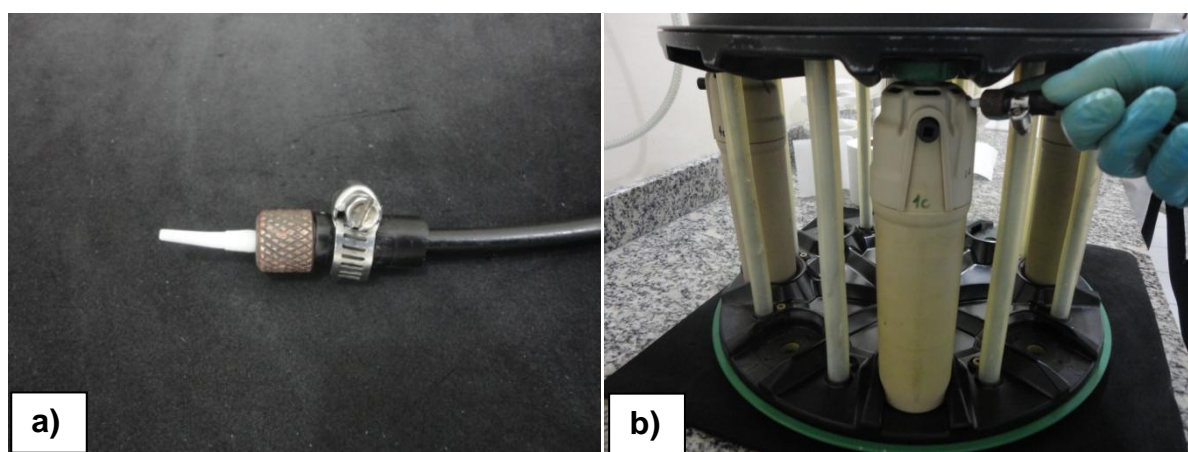


Figura 13. (a) Ponteira de PTFE utilizada para a pressurização dos frascos de decomposição por MIC e (b) etapa de pressurização dos frascos de decomposição por MIC.

⁴² Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

Após a etapa de pressurização, colocou-se a capa de proteção no rotor e este foi levado à cavidade do forno de micro-ondas, sendo submetido ao programa de aquecimento descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento usado no procedimento de decomposição por MIC.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Nível de Exaustão
1	1400	5	1
2*	0	20	2

Taxa de aumento da pressão: $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máx.: $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máx.: 80 bar

* Etapa de resfriamento

Ao final do procedimento de decomposição por MIC, as amostras foram transferidas para frascos volumétricos de polipropileno, sendo aferidas a 20 mL com água. Em seguida, as concentrações de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn foram determinadas por ICP OES.

3.5 Avaliação dos parâmetros relacionados ao método de decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)

3.5.1 Determinação da massa de amostra e de celulose microcristalina

Para determinar a massa de amostra de grafite flexível passível de ser decomposta por MIC, sem oferecer riscos ao sistema operacional em virtude do aumento de pressão, foram avaliadas massas de amostra de 100 e 200 mg. O uso de celulose microcristalina como agente auxiliar de combustão também foi estudada, sendo avaliadas massas de 100 a 300 mg. A celulose foi usada na forma de comprimido junto com a amostra de grafite flexível.

Em todas as otimizações monitorou-se a pressão do sistema, durante a etapa de combustão.

3.5.2 Avaliação da solução absorvedora

A solução absorvedora adequada para a determinação quantitativa de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em grafite flexível foi avaliada através de ensaios de recuperação, onde 75 μL de solução padrão de 10 mg L^{-1} , contendo todos os analitos, foi adicionada sob a amostra na forma de comprimido antes de serem submetidas ao procedimento de decomposição por MIC.

Diferentes concentrações de HNO_3 (2, 4, 7 e 14 mol L^{-1}) foram usadas como solução absorvedora a fim de avaliar a recuperação dos analitos nas amostras de grafite flexível.

3.6 Determinação de carbono residual após procedimentos de decomposição

A determinação do carbono residual nas amostras de grafite flexível, após decomposição por MIC e via seca foi feita por ICP OES, sendo que o comprimento de onda de emissão selecionado para o carbono foi de 193,030 nm. As soluções de calibração foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico em água. Foi adicionado ítrio como padrão interno, nas amostras e nas soluções de calibração, de maneira que a concentração final deste fosse de 1,0 mg L^{-1} . Anteriormente a determinação, uma alíquota de 10 mL da amostra e das soluções de calibração, contendo o padrão interno, foram borbulhadas com argônio por 2 minutos a fim de remover o CO_2 dissolvido na solução.

Na Figura 14 é mostrado um fluxograma dos métodos de decomposição de amostra utilizados para grafite flexível neste trabalho.

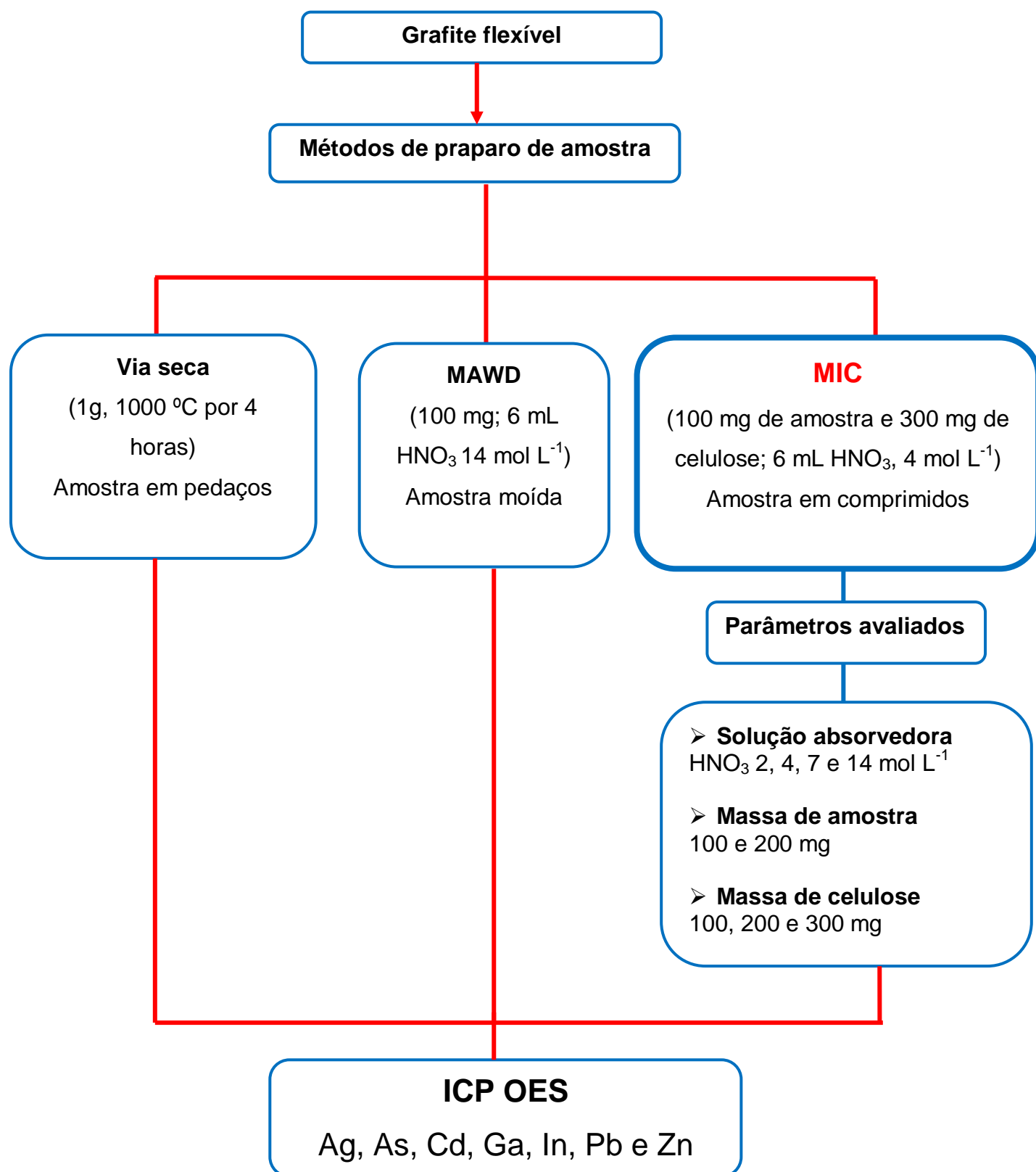


Figura 14. Fluxograma dos procedimentos empregados para decomposição das amostras da grafite flexível e posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP IOES.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados aos métodos de preparo de amostra (via seca, MAWD e MIC) empregados para grafite flexível visando a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES. Inicialmente será descrita as otimizações dos parâmetros relacionados aos métodos de decomposição por via seca, MAWD e MIC. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES para as amostras de grafite flexível bem como para o material de referência certificado (CRM).

4.1 Decomposição por via seca em sistema aberto

O método de decomposição por via seca foi o primeiro método avaliado neste trabalho para decomposição de amostras de grafite flexível. Apesar de ser um método relativamente simples e eficiente para decomposição de amostras orgânicas²¹, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura sobre o emprego deste método para decomposição de amostras de grafite flexível e posterior determinação elementar.

A decomposição por via seca foi realizada em cadinhos de platina contendo 1,0 g de amostra de grafite flexível previamente cortada em pedaços (aproximadamente 0,5 x 0,5 cm) e na forma moída. Os cadinhos foram inseridos no interior de um forno tipo mufla sendo aquecido, inicialmente, a 200 °C por 2 horas e posteriormente a 600 °C por 4 horas. Após esta etapa não foi observada nenhuma alteração na amostra, indicando dessa forma, que a temperatura empregada não foi suficiente para decomposição da grafite flexível. Testes foram realizados com temperaturas de 800 °C por 4 horas sendo observados, após este tempo, resíduos de amostra no interior do cadinho, indicando decomposição incompleta na referida temperatura. Desta forma, os cadinhos foram mantidos na mesma temperatura por mais 2 horas a fim de verificar se os resíduos seriam decompostos empregando maior tempo de decomposição. No entanto, nenhuma mudança foi observada e testes foram realizados com temperaturas mais elevadas, sendo a melhor condição encontrada para a completa decomposição da amostra de grafite flexível, tanto em pedaços como moída, a temperatura de 400 °C por 2 horas seguida de 1000 °C por 4 horas. O material residual foi dissolvido em 3 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e a solução foi aferida a 30 mL com H₂O em frasco volumétrico de polipropileno para posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

Tendo em vista a elevada temperatura necessária (1000 °C) para decomposição da grafite flexível, ensaios de recuperação foram feitos com a adição de soluções de concentrações conhecidas sob a amostra. Tais testes foram realizados a fim de verificar a ocorrência de perda dos elementos por volatilização e desta forma, avaliar a exatidão do método proposto.

²¹ Krug, F. J., CENA/USP, Piracicaba, 2010.

Na Tabela 5 estão apresentadas as percentagens de recuperação para Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn, após combustão por via seca da amostra de grafite flexível “A”.

Tabela 5. Recuperações de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn após combustão por via seca a 400 °C por 2 horas e 1000 °C por 4 horas, (n=3).

Elemento	Recuperação, %
Ag	3,0 ± 0,1
As	2,5 ± 0,2
Cd	4,6 ± 0,2
Pb	12,9 ± 0,4
Zn	21,9 ± 0,6

De acordo com os resultados demonstrados na Tabela 5, verificaram-se baixas recuperações para todos os elementos estudados, destacando que para os elementos Ga e In não foi possível reportar as recuperações uma vez que as concentrações obtidas para esses elementos ficaram abaixo do limite de quantificação do método, confirmando perda total desses elementos por volatilização.

Tendo em vista esta elevada temperatura utilizada e como já reportado por diversos autores^{21,23,39,41-42}, o método de decomposição por via seca, quando operado em altas temperaturas, pode apresentar problemas associados a perda por volatilização de alguns elementos. Jorhem⁴⁰ afirma que decomposição por via seca em temperaturas acima de 450 °C já pode resultar na perda de elementos por volatilização.

²¹ Krug, F. J., CENA/USP, Piracicaba, 2010.

²³ Mello, P. A., et al., *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

³⁹ Hoening, M., et al., *Analytica Chimica Acta* 358 (1998) 85-94.

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁴² Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

⁴⁰ Jorhem, L., et al., *Mikrochim Acta* 119 (1995) 211-218.

Segundo Oliveira⁴³ o procedimento de decomposição por via seca pode não ser adequado para as determinações de Pb, As e Cd em baixas concentrações, dada as baixas temperaturas de volatilização dos referidos metais.

É importante destacar, também, que a elevada temperatura utilizada para conseguir decompor as amostras de grafite flexível pode estar relacionada a elevada resistência térmica e química desta amostra, conforme já comentado por Luo et al.⁷

Desta forma a decomposição por via seca foi considerada inadequada para a decomposição de amostras de grafite flexível e posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

4.1.1 Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas nas amostras de grafite flexível, realizou-se a pesagem do cadinho antes e após o procedimento de decomposição por via seca. Ao final da decomposição, resíduos de cinzas foram observados no interior do cadinho para a amostra de grafite flexível "A", sendo que para as amostras "B", "C" e "D" não pode ser observado, visualmente, cinzas residuais.

Na Figura 15 está demonstrada a amostra de grafite flexível "A" antes e após o procedimento de decomposição por via seca.

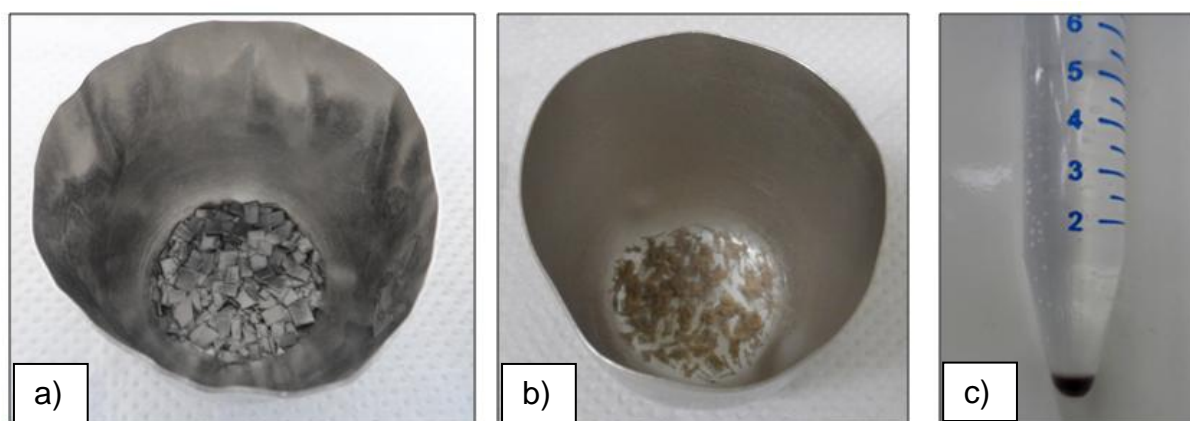


Figura 15. Amostra de grafite flexível "A" a) antes e b) depois do procedimento de decomposição por via seca a 1000 °C por 4 horas e c) dissolução das cinzas em 3 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e aferido a 15 mL em frasco de polipropileno.

⁴³ Oliveira, E., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., et al., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

Como pode ser observado na Figura 15c o resíduo da decomposição por via seca não foi solubilizado em HNO_3 14 mol L^{-1} a frio.

Na Figura 16 estão apresentados os resultados obtidos para os teores de cinzas, para as amostras de grafite flexível “A”, “B”, “C” e “D”, após decomposição por via seca.

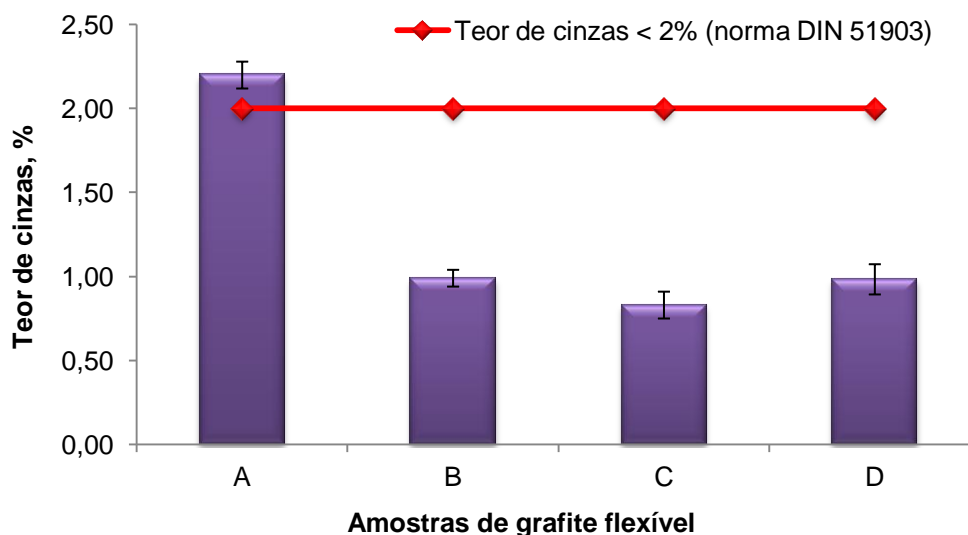


Figura 16. Teor de cinzas nas amostras de grafite flexível “A”, “B”, “C” e “D” após decomposição por via seca em forno tipo mufla, ($n = 3$).

De acordo com a Figura 16 a amostra “A” apresentou um teor de cinzas de $2,20 \pm 0,08\%$, estando, portanto, em desacordo com a norma DIN 51903 que recomenda teores de cinzas abaixo de 2% para amostras de grafite flexível destinadas a aplicação em indústrias químicas e petroquímicas. A referida norma limita teores ainda menores, abaixo de 0,2%, para amostras de grafite flexível destinadas a aplicação em atividades nucleares, por exemplo, que exigem grafite flexível com elevado grau de pureza.

Elevados teores de cinzas podem interferir na pureza desejada para a grafite flexível e conseqüentemente, prejudicar sua eficiência nas diversas aplicações deste material. Conforme informações do fabricante (Graftech International – Ohio, Estados Unidos) amostras de grafite flexível são fabricadas para uma variedade de aplicações tais como atividades nucleares, material semicondutor, material de vedação e inibidor de corrosão, sendo exigidas rigorosas especificações de pureza,

como baixos teores de cinzas, uma vez que estas podem interferir no comportamento da grafite flexível.

Dowell e Howard⁵⁹ ao avaliarem as propriedades de tração e compressão de folhas de grafite flexível, observaram que a resistência a tração, da grafite flexível, é afetada pelo teor de impurezas minerais, sendo que a resistência diminui com o aumento do teor de cinzas presentes na amostra. Tais observações também foram relatadas por Savchenko et al⁶⁰ em estudos realizados para melhorar a estabilidade à oxidação e propriedades mecânicas da grafite flexível.

4.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

O método de digestão por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MAWD) foi proposto para decomposição de amostras de grafite flexível haja vista que o método de decomposição por via seca, reportado anteriormente, não se mostrou adequado para a quantificação dos analitos tendo em vista a elevada temperatura utilizada e a consequente perda dos analitos por volatilização.

Para o procedimento de MAWD, 100 mg de grafite flexível foram moídas, em moinho criogênico, e transferidas para o frasco de quartzo contendo 6 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹. Em seguida, os frascos de quartzo foram fechados, fixados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno de micro-ondas onde foram submetidos ao seguinte programa de aquecimento: i) 400 W por 10 minutos, ii) 1000 W por 10 min e iii) 0 W por 20 minutos (etapa de resfriamento). Após a decomposição, a solução foi aferida a 15 mL em frasco volumétrico de polipropileno para posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

Na Figura 17 está representada a amostra de grafite flexível após decomposição por MAWD.

⁵⁹ Dowell, M. B., Howard, R. A., *Carbon* 24 (1986) 311-323.

⁶⁰ Savchenko, D. V., et al., *New Carbon Materials* 27 (2012) 12-18.

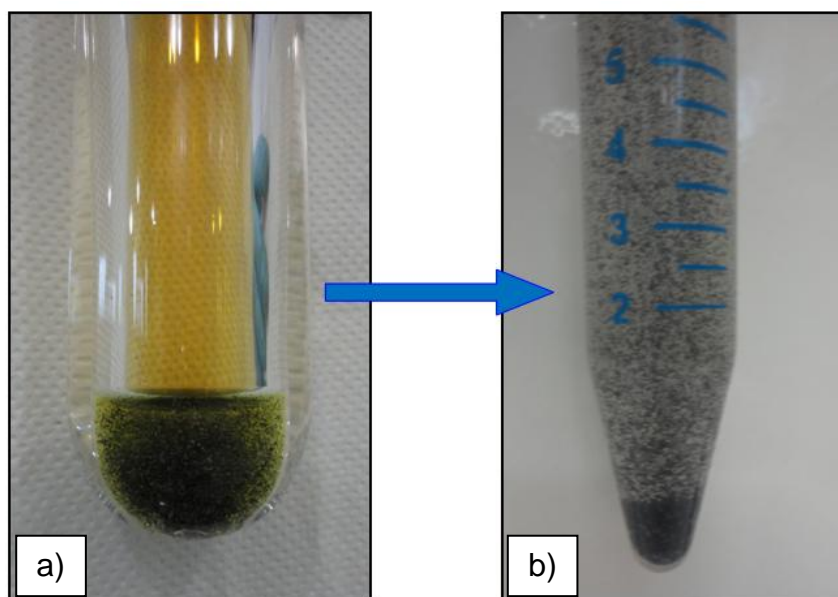


Figura 17. Amostra de grafite flexível (100 mg) após digestão em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas a) solução no frasco de digestão empregado com 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e b) solução aferida a 15 mL em frasco de polipropileno.

Conforme pode ser observado, o método de MAWD não foi eficiente para decomposição de amostras de grafite flexível uma vez que o digerido final apresentou grande quantidade de resíduos insolúvel.

4.3 Decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)

O método de decomposição por MIC foi proposto, neste trabalho, para decomposição de amostras de grafite flexível, tendo em vista que os métodos até então avaliados (via seca e MAWD), não se mostraram eficientes para a decomposição das amostras de grafite flexível visando a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES. É importante ressaltar que não há relatos na literatura de métodos de decomposição empregados para amostras de grafite flexível bem como não foi encontrada metodologia oficial que reporte sobre métodos de preparo de amostra para posterior determinação de elementos traço em grafite flexível.

Para o procedimento de MIC diferentes concentrações de HNO_3 (2, 4, 7 e 14 mol L^{-1}) foram avaliadas como solução absorvedora e testes também foram realizados com diferentes formas de colocar a amostra na base do suporte de quartzo, sendo avaliado grafite flexível na forma de comprimido, moída criogenicamente e em pedaços. Variou-se também a massa de amostra utilizada no procedimento de decomposição e investigou-se o uso de celulose microcristalina como auxiliar de combustão da grafite flexível. Todos os testes foram realizados com a amostra de grafite flexível "A". A seguir será discutido com mais detalhes os resultados obtidos para as diferentes condições avaliadas.

4.3.1 Avaliação da massa de amostra de grafite flexível e celulose

Para avaliar a massa de amostra de grafite flexível capaz de ser decomposta por MIC, inseriu-se, inicialmente 100 mg de grafite flexível na forma de comprimido no suporte de quartzo. Ressalta-se que, para todos os testes realizados, fez-se uso de 6 mL HNO_3 14 mol L^{-1} como solução absorvedora.

Na Figura 18 está representada a amostra de 100 mg de grafite flexível na forma de comprimido antes e após o procedimento de decomposição por MIC.

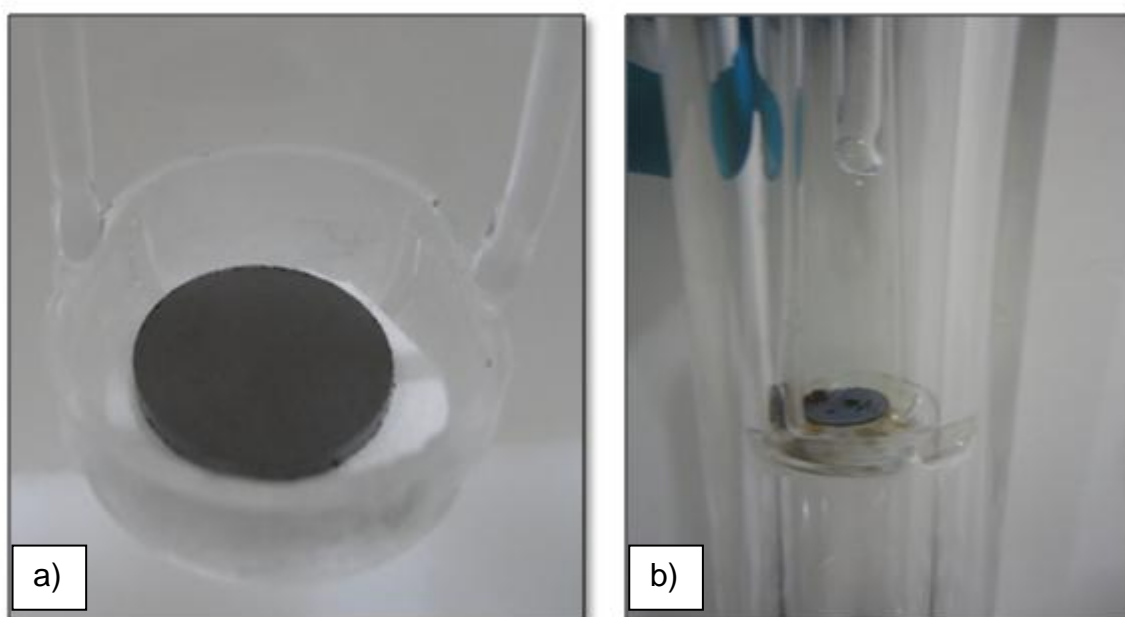


Figura 18. Amostra de grafite flexível "A" na forma de comprimido (100 mg) com papel filtro a) antes e b) após o procedimento de decomposição por MIC com HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Após o programa de aquecimento pode-se constatar que não houve decomposição da amostra, ficando o comprimido da amostra praticamente sem nenhuma alteração após o procedimento.

Com o objetivo de verificar se a área superficial da amostra poderia estar influenciando no procedimento de decomposição, testes foram realizados com a mesma massa de amostra, porém em pedaços. A Figura 19 apresenta a amostra de 100 mg de grafite flexível em pedaços antes e após o procedimento de decomposição por MIC.

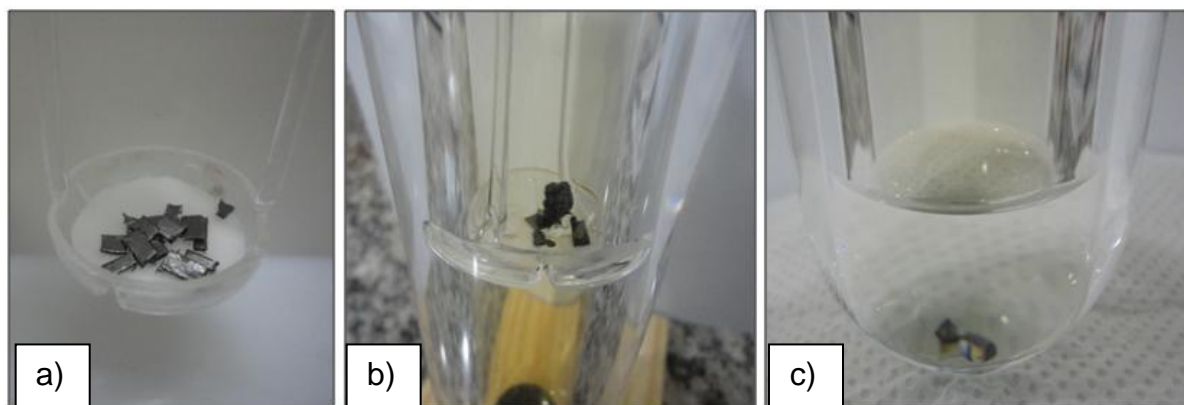


Figura 19. Amostra de grafite flexível “A” em pedaços (100 mg) com papel filtro a) antes da decomposição por MIC, b) resíduo no suporte de quartzo após a decomposição por MIC e c) resíduo no fundo do frasco após decomposição por MIC com HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Como pode ser observado, a decomposição não foi eficiente para 100 mg de amostra na forma de pedaços, havendo resíduos sobre o suporte de quartzo e no fundo do recipiente. Neste sentido, testes também foram realizados com 100 mg de amostra na forma moída, em moinho criogênico. A Figura 20 ilustra a amostra antes e após a decomposição por MIC.

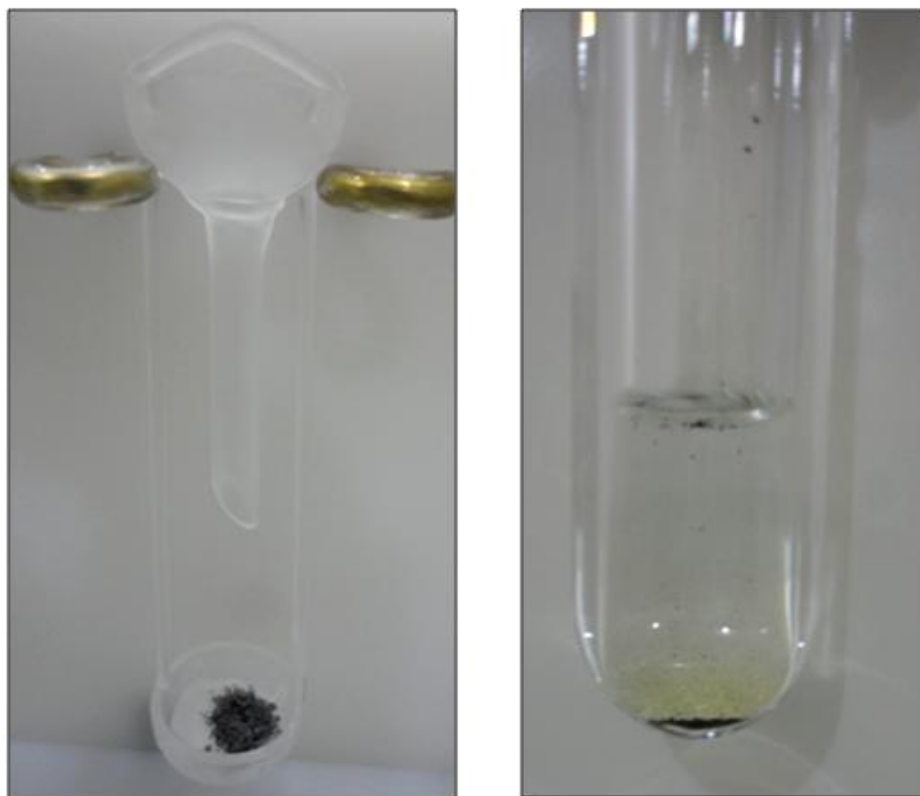


Figura 20. Amostra de grafite flexível “A” moída (100 mg) sobre papel filtro a) antes da decomposição por MIC e b) resíduo presentes no suporte e no fundo do frasco após decomposição por MIC com HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Após o procedimento de decomposição, pode-se observar resíduos de grafite flexível sobre o suporte de quartzo e no fundo do frasco de decomposição, indicando dessa forma, decomposição incompleta da amostra.

De acordo com os testes realizados com 100 mg de grafite flexível na forma de comprimido, moída e em pedaços, pode-se constatar que nenhuma das amostras foi decomposta utilizando o método de MIC. Possivelmente a amostra em pedaços e na forma moída pode ter sido projetada, no interior do frasco de decomposição, durante a etapa de pressurização. Tal fato pode ter sido responsável pela ineficiente decomposição por MIC e, para resolver tal problema, haveria a necessidade de se fazer uso de um suporte de quartzo que confinasse a amostra nesse suporte e impedisse a projeção da mesma durante a etapa de pressurização. Nesse sentido,

optou-se por seguir as otimizações com a amostra de grafite flexível na forma de comprimido.

É importante destacar, conforme já descrito por Luo et al⁷, que a grafite flexível é uma amostra bastante resistente química e termicamente, sendo uma amostra altamente compactada na ausência de qualquer ligante. Tais características fazem da grafite flexível um material bastante utilizado em ambientes quimicamente agressivos e de elevadas temperaturas. A alta resistência química e térmica da grafite flexível pode estar relacionada com a dificuldade desta amostra ser decomposta por MIC.

Diante dos resultados obtidos, avaliou-se o uso de celulose microcristalina como agente auxiliar de combustão da grafite flexível. Celulose já havia sido estudada em trabalho anterior⁵³ como auxiliar na volatilização de metais durante decomposição de solos por MIC. De acordo com os autores, a celulose proporcionou um aumento da temperatura dentro do frasco de decomposição, facilitando, assim, a volatilização dos analitos.

Desta forma, comprimidos foram preparados com grafite flexível moída e celulose microcristalina. Inicialmente foram testados comprimidos contendo 100 mg de grafite flexível e 100 mg de celulose. Cabe destacar que, no momento de confeccionar os comprimidos, colocou-se na prensa 50 mg de celulose seguida de 100 mg de grafite flexível e mais 50 mg de celulose, de modo que a grafite flexível ficasse entre a celulose microcristalina, conforme demonstrado na Figura 21.

⁷ Luo, X., Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 985-990.

⁵³ Picoloto, R. S., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.

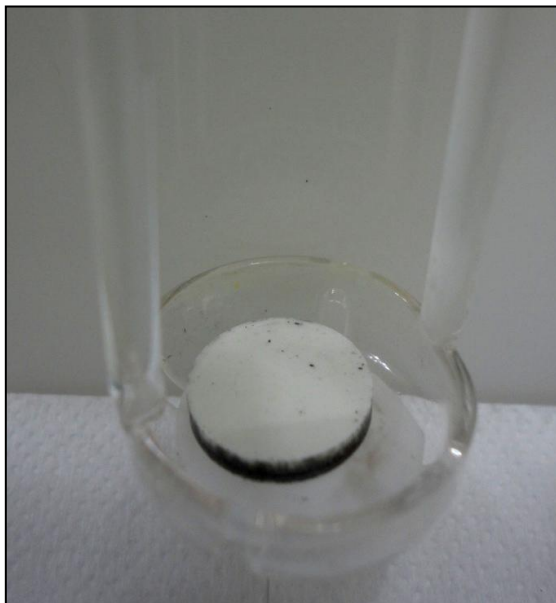


Figura 21. Comprimido de celulose e amostra de grafite flexível posicionado sobre o suporte de quartzo com papel filtro para decomposição por MIC.

Optou-se por fazer os comprimidos desta maneira uma vez que testes preliminares mostraram que comprimidos feitos com celulose e grafite flexível misturados antes de serem prensados resultaram em decomposições ineficientes.

Após colocar o comprimido de celulose com amostra sobre o suporte de quartzo seguiu-se os mesmos procedimentos descritos para os testes anteriores.

A Figura 22 mostra o aspecto da amostra de grafite flexível “A” após decomposição por MIC.



Figura 22. Amostra de grafite flexível “A” na forma de comprimido (100 mg de amostra e 100 mg de celulose) após decomposição por MIC com HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Após a decomposição de 100 mg de grafite flexível “A” contendo 100 mg de celulose na forma de comprimido foi observado resíduos da amostra no suporte de quartzo indicando, portanto, decomposição incompleta da amostra. Diante disso, testes foram realizados aumentando a massa de celulose. Desta forma, comprimidos foram feitos com 100 mg de amostra e 200 mg de celulose. A Figura 23 mostra a amostra após a decomposição.



Figura 23. Amostra de grafite flexível “A” na forma de comprimido (100 mg de amostra e 200 mg de celulose) após decomposição por MIC com HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Após a decomposição, resíduos de amostra foram observados no suporte de quartzo, no entanto, com o aumento da massa de celulose pode-se observar uma menor quantidade de resíduo de grafite flexível sem queimar. Diante disso, testou-se a decomposição de 100 mg de amostra com 300 mg de celulose a fim de verificar se o aumento da massa de celulose proporcionaria decomposição completa da amostra de grafite flexível. Na Figura 24 está demonstrada o frasco de decomposição com suporte de quartzo após MIC de 100 mg de amostra com 300 mg de celulose na forma de comprimido.



Figura 24. Frasco com suporte de quartzo após decomposição por MIC de 100 mg de grafite flexível “A” com 300 mg de celulose, na forma de comprimido, empregando HNO_3 14 mol L^{-1} e 20 bar de O_2 .

Como observado, a decomposição de 100 mg de grafite flexível combinada com 300 mg de celulose foi eficiente sendo que, após a combustão, não foram observados resíduos no frasco de decomposição, indicando decomposição completa da amostra.

Numa tentativa de decompor uma maior massa de amostra de grafite flexível, testes foram realizados usando 200 mg de grafite flexível com 300 mg de celulose na forma de comprimido.

O uso de 200 mg de amostra de grafite flexível com a 300 mg de celulose resultou em resíduos após a MIC, indicando, assim, decomposição incompleta da amostra. Tais observações indicam que para a decomposição de maiores massas de grafite flexível haveria a necessidade de aumentar, também, a massa de celulose. Nesse sentido e levando-se em consideração que o uso de maiores massas estão associadas ao aumento de pressão durante o procedimento de

combustão^{44,61}, optou-se por usar massas de grafite flexível de 100 mg com 300 mg de celulose microcristalina, evitando, assim, riscos relacionados a segurança operacional. Cabe salientar também que o uso de 100 mg de amostra foi suficiente para obter limite de quantificação (LQ) abaixo dos limites máximos permitidos pelas normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P.

É importante destacar, de acordo com os resultados obtidos, que o uso de celulose microcristalina auxiliou na combustão da grafite flexível. Tal comportamento pode ser explicado, possivelmente, devido a facilidade de queima da celulose, a qual poderia fornecer energia para auxiliar na ignição da amostra de grafite flexível, destacando que a energia fornecida pelo NH_4NO_3 e papel filtro, provavelmente, não foi suficiente para iniciar a queima da grafite flexível.

4.3.2 Estudo da solução absorvedora para recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por MIC

Neste trabalho foi avaliada a melhor concentração de HNO_3 para ser utilizada como solução absorvedora para recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn. Neste sentido, HNO_3 nas concentrações de 2, 4, 7 e 14 mol L^{-1} foram avaliadas. Para todos os testes, foram utilizadas 100 mg de amostra de grafite flexível "A" com 300 mg de celulose na forma de comprimido. Para os testes de recuperação, soluções de concentração conhecida para todos os elementos estudados foram adicionadas sob o comprimido da amostra anteriormente ao fechamento do frasco de decomposição. Em seguida os frascos foram pressurizados com 20 bar de O_2 , fixados ao rotor, inseridos no forno de micro-ondas e submetidos ao mesmo programa de aquecimento utilizado para os testes anteriores. Os resultados obtidos para a recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em diferentes concentrações de HNO_3 estão mostrados na Figura 25. Cabe salientar que, para os demais elementos (Bi, Hg, Sb e Sn) preconizados pelas normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P, não foram obtidas recuperações eficientes, mesmo com o uso de HNO_3 14 mol L^{-1} como solução absorvedora. Por esse motivo, optou-se por não reportar esses elementos

⁴⁴ Moraes, D. P. d., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.

⁶¹ Pereira, J. S. F., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.

no presente trabalho. Destaca-se, ainda, que seria necessário realizar estudos com outras soluções absorvedoras, além do HNO_3 , bem como se faz necessário o uso de um sistema de geração de vapor frio para a determinação de Hg.

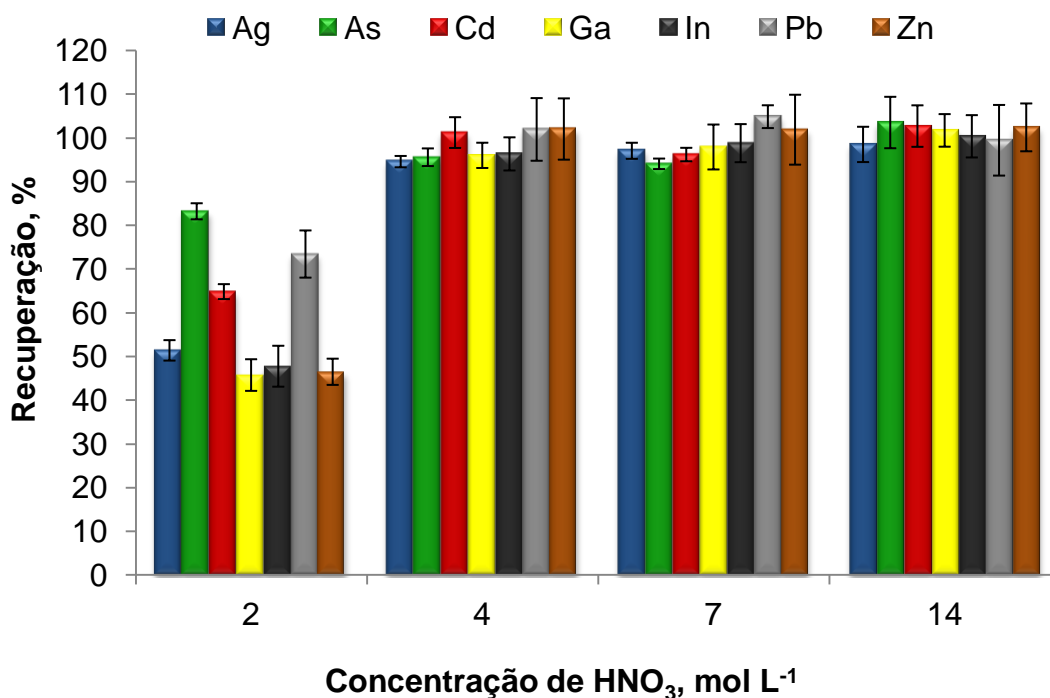


Figura 25. Recuperação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn empregando HNO_3 nas concentrações de 2, 4, 7 e 14 mol L^{-1} como solução absorvedora e 20 bar de O_2 por MIC, (n=3). Determinações por ICP OES.

Como pode ser observado recuperações acima de 90% foram obtidas para todos os elementos com o uso de HNO_3 em concentrações de 4, 7 e 14 mol L^{-1} , após MIC. As recuperações com o uso de HNO_3 4, 7 e 14 mol L^{-1} não apresentaram diferença significativa (teste ANOVA, nível de confiança de 95%). Ácido nítrico na concentração de 4 mol L^{-1} foi escolhida neste trabalho, como solução absorvedora, tendo em vista que o uso de ácidos mais diluídos trazem como vantagens menores riscos de contaminação associado ao reagente³⁰, redução na quantidade de

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

resíduos gerados bem como redução no consumo de reagentes, o que vão de encontro aos princípios da química verde. O uso de ácidos diluídos também foi reportado por diversos autores^{28,30,37,41,51,62} como sendo eficiente para recuperações de metais após decomposição de amostras por MIC.

Adicionalmente aos testes de recuperações, CRM de carvão (BCR 40 – *Trace elements in a coal*) foi utilizado para avaliar a exatidão do método de decomposição por MIC. É importante salientar que não se tem disponível material de referência certificado para amostras de grafite flexível, sendo carvão uma matriz similar à amostra disponível para uso durante este trabalho. Destaca-se, também, que o CRM utilizado não continha todos os elementos estudados, sendo possível determinar as concentrações de As e Pb. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos para o CRM BCR 40 após MIC com HNO₃ 4 mol L⁻¹.

Tabela 6. Concentração de As e Pb em CRM de carvão (BCR 40 – *Trace elements in a coal*) após decomposição por MIC com HNO₃ 4 mol L⁻¹ e 20 bar de O₂, (n=3).

Elemento	Valor encontrado, µg g ⁻¹	Valor certificado, µg g ⁻¹
As	13,2 ± 0,2	13,2 ± 1,1
Pb	23,8 ± 0,4	24,2 ± 1,1

Os resultados obtidos para As e Pb por ICP OES após decomposição do CRM de carvão (BCR 40 – *Trace elements in a coal*) por MIC apresentaram concordância de 99,6% para As e 98,3% para Pb, não apresentando diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Tais resultados, juntamente com os testes de recuperação reportados anteriormente, demonstram que o uso de HNO₃ 4 mol L⁻¹ como solução absorvedora é adequada para a decomposição de amostras de grafite flexível por MIC e posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

²⁸ Antes, F. G., et al., *Talanta* 83 (2010) 364-369.

³⁰ Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

³⁷ Bizzi, C. A., et al., *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

⁴¹ Moraes, D. P., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

⁵¹ Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.

⁶² Bizzi, C. A., et al., *Analytical Methods* 2 (2010) 734-738.

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados, foram resumidas, na Tabela 7, as condições otimizadas para a MIC, de acordo com os testes descritos anteriormente, para decomposição de amostras de grafite flexível.

Tabela 7. Condições operacionais otimizadas para a decomposição de amostras de grafite flexível por MIC usando 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador de combustão, pressão de 20 bar de O_2 e HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora.

Massa de amostra	Forma de introdução da amostra	Massa de celulose	Observação
100 mg	Moída	-	Combustão incompleta
100 mg	Pedaços	-	Combustão incompleta
100 mg	comprimido	-	Combustão incompleta
100 mg	comprimido	100 mg	Combustão incompleta
100 mg	comprimido	200 mg	Combustão incompleta
100 mg	comprimido	300 mg	Combustão completa
200 mg	comprimido	300 mg	Combustão incompleta

4.3.3 Determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn em amostras de grafite flexível por ICP OES

Após otimizadas as condições para o método de MIC, como massas de amostra e celulose microcristalina e solução absorvedora mais adequada para a recuperação dos metais, as amostras de grafite flexível foram decompostas por MIC e Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn foram determinados por ICP OES. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn, em $\mu\text{g g}^{-1}$, em amostras de grafite flexível “A”, “B”, “C” e “D” por ICP OES após decomposição por MIC, (n=3).

Elemento	Amostra			
	A	B	C	D
Ag	< 1,9*	< 1,9*	< 1,9*	< 1,9*
As	< 20,9*	< 20,9*	< 20,9*	< 20,9*
Cd	< 1,3*	< 1,3*	< 1,3*	< 1,3*
Ga	< 180*	< 180*	< 180*	< 180*
In	< 140*	< 140*	< 140*	< 140*
Pb	4,3 \pm 0,5	< 4,1*	< 4,1*	< 4,1*
Zn	21,3 \pm 0,1	< 16,4*	< 16,4*	< 16,4*

*Limite de quantificação (LQ) obtido por ICP OES

De acordo com a tabela 8, pode-se observar que foi encontrada $4,3 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb e $21,3 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn na amostra de grafite flexível “A” ficando os demais analitos abaixo do LQ do método. Destaca-se que para as demais amostras analisadas (“B”, “C” e “D”) todos os elementos ficaram abaixo do LQ. Tais resultados demonstraram que as amostras de grafite flexível analisadas estão de acordo com o preconizado pelas normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P (*Non metallic Impurity Limits General Electric Nuclear Energy Company*) que limitam a concentração máxima permitida para cada elemento em $200 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos por ICP OES após decomposição das amostras por MIC estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Limite de detecção e quantificação para Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES após decomposição por MIC e MAWD.

Elemento	MIC	
	LD, $\mu\text{g g}^{-1}$	LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$
Ag	0,6	1,9
As	6,3	21
Cd	0,4	1,3
Ga	54	180
In	42	140
Pb	1,7	4,1
Zn	7,8	16

Como pode ser observado na Tabela 9, os LQ foram relativamente baixos para os analitos após determinação por ICP OES empregando método de decomposição de amostras por MIC. É importante destacar que o somatório dos LQ de todos os analitos ficou bem abaixo do limite máximo permitido pelas normas GE D5OYP12 e GE NEDC31735P (*Non metallic Impurity Limits General Electric Nuclear Energy Company*) que é de $500 \mu\text{g g}^{-1}$ para todos os elementos presentes na amostra. Dessa forma, a MIC se mostrou um método eficiente para decomposição de grafite flexível e posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

4.4 Determinação de carbono residual

A concentração de carbono residual, após o método de decomposição por MIC, foi determinada a fim de avaliar a eficiência de decomposição da amostra. A determinação de carbono residual foi feita por ICP OES, conforme metodologia descrita no item 3.6 (*Determinação de carbono residual após métodos de decomposição de amostras*). Os resultados obtidos para carbono residual após MIC estão apresentados na Figura 26. Cabe destacar que não foi determinado carbono residual nas amostras após decomposição por via seca e MAWD tendo em vista que

os referidos métodos não foram eficientes para decomposição de amostras de grafite flexível visando a determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES.

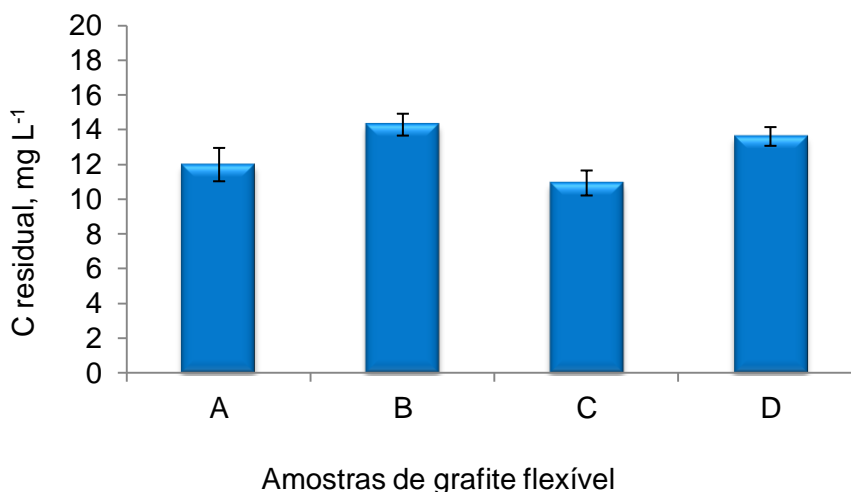


Figura 26. Concentração de carbono residual após decomposição de amostras de grafite flexível por MIC. Determinações por ICP OES, (n=3).

Baixas concentrações de carbono residual, inferiores a 15 mg L⁻¹, foram obtidas após decomposição por MIC indicando, dessa forma, decomposição eficiente das amostras após o referido método de decomposição.

A determinação de carbono residual nas amostras é importante, não apenas para avaliar a eficiência de decomposição do método, mas também para diminuir possíveis interferências relacionadas a excitação dos elementos quando matrizes contendo carbono chegam até o plasma. No trabalho desenvolvido por Grindlay et al.⁶³ foi avaliado o efeito de matriz contendo carbono na resposta do sinal analítico de vários elementos (Al, Ag, Ar, As, Ba, C, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Sr, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, Se e Fe) por ICP OES. No estudo os autores avaliaram diferentes fontes de carbono, como soluções de glicerol, ácido cítrico e biftalato de potássio, em diferentes concentrações. Os autores observaram que o efeito de matriz, relacionado ao carbono, não depende da fonte de carbono e sim da quantidade de

⁶³ Grindlay, G., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.

carbono que chega até o plasma, sendo observado efeitos de matriz em soluções contendo concentrações de C superiores a 5000 mg L⁻¹.

É importante destacar que os valores obtidos para carbono residual, no presente trabalho, ficaram bem abaixo de 5000 mg L⁻¹, confirmando que a MIC é um método eficiente para decomposição de amostras.

De acordo com Grindlay et al⁶³ matrizes contendo carbono podem interferir no mecanismo de excitação dos elementos no plasma, sendo que não foram observadas diferenças de transporte e características do aerossol formado comparando solução aquosa pura com soluções contendo carbono.

⁶³ Grindlay, G., et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.

CONCLUSÕES

Em relação aos métodos de decomposição avaliados, a combustão por via seca não se mostrou adequado para a decomposição de amostras de grafite flexível para posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES. Devido a elevada resistência química e térmica da grafite flexível, necessitou-se de elevadas temperaturas (1000 °C) para a completa decomposição da amostra o que acarretou perda dos analitos por volatilização. Em relação ao método de MAWD, o mesmo se mostrou ineficiente para a decomposição de grafite flexível, tendo em vista a elevada quantidade de resíduos após o procedimento de digestão.

O método de MIC foi eficiente para a combustão de 100 mg de amostra de grafite flexível com 300 mg de celulose microcristalina na forma de comprimido, onde a celulose atuou como agente auxiliar de combustão. Ressalta-se que a decomposição por MIC foi eficiente mesmo com uso de HNO₃ diluído (4 mol L⁻¹) como solução absorvedora e recuperações acima de 90% foram obtidas para todos os elementos estudados. Adicionalmente aos testes de recuperação, material de referencia certificado de carvão (BCR 40 – *Trace elements in a coal*) foi avaliado, sendo obtido concordância de 99,6% para As e 98,3% para Pb.

Concentrações de carbono residual inferiores a 15 mg L⁻¹ foram obtidas para o método de decomposição por MIC, confirmando a elevada eficiência de decomposição do método.

Diante dos resultados, o método de MIC proposto foi eficiente para a decomposição de amostra de grafite flexível para posterior determinação de Ag, As, Cd, Ga, In, Pb e Zn por ICP OES e atendeu aos requisitos preconizados pelas normas GE D50YP12 e GE NEDC31735P.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tan, J. C., Cheetham, A. K., Mechanical properties of hybrid inorganic-organic framework materials: establishing fundamental structure-property relationships, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.
2. Anderson, S. H., Chung, D. D. L., Exfoliation of intercalated graphite, *Carbon* 22 (1984) 253-263.
3. Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., Surface area of compressed expanded graphite, *Carbon* 40 (2002) 2713-2718.
4. Hoi, Y. M., Chung, D. D. L., Flexible graphite as a compliant thermoelectric material, *Carbon* 40 (2002) 1134-1136.
5. Chugh, R., Chung, D. D. L., Flexible graphite as a heating element, *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.
6. Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., Modelling of exfoliated graphite, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.
7. Luo, X., Chung, D. D. L., Flexible graphite under repeated compression studied by electrical resistance measurements, *Carbon* 39 (2001) 985-990.
8. Reynolds Iii, R. A., Greinke, R. A., Influence of expansion volume of intercalated graphite on tensile properties of flexible graphite, *Carbon* 39 (2001) 479-481.
9. Chen, P.-H., Chung, D. D. L., Dynamic mechanical behavior of flexible graphite made from exfoliated graphite, *Carbon* 50 (2012) 283-289.
10. Kobayashi, M., Toda, H., Takeuchi, A., Uesugi, K., Suzuki, Y., Three-dimensional evaluation of the compression and recovery behavior in a flexible graphite sheet by synchrotron radiation microtomography, *Materials Characterization* 69 (2012) 52-62.
11. Badenhorst, H., Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation: Limitations of XRD and Raman techniques for crystallinity estimates, *Carbon* 66 (2014) 674-690.
12. Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 1068-1133.
13. Xiling, C., Kemin, S., Jihui, L., Jinpeng, L., Preparation of lower-sulfur content and expandable graphite, *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.

14. Cocco, C. r., Determinação de resíduos de catalisadores em nanotubos de carbono, Centro de Mestrado Acadêmico em Nanociências, Universitário Franciscano - UNIFRA, Santa Maria, 2008.
15. Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Methods of graphite exfoliation, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 24992-25002.
16. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A. K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 638-670.
17. Chung, D. D. L., Exfoliation of graphite, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4190-4198.
18. Celzard, A., Schneider, S., Marêché, J. F., Densification of expanded graphite, *Carbon* 40 (2002) 2185-2191.
19. Luo, X., Chung, D. D. L., Electromagnetic interference shielding reaching 130 dB using flexible graphite, *Carbon* 34 (1996) 1293-1294.
20. Chung, D. D. L., Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, *Carbon* 39 (2001) 279-285.
21. Krug, F. J., Preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar., CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp.
22. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.
23. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
24. Barrett, P., Davidowski, L. J., Penaro, K. W., Copeland, T. R., Microwave oven-based wet digestion technique, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 1021-1023.
25. Flores, É. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
26. Wasilewska, M., Goessler, W., Zischka, M., Maichin, B., Knapp, G., Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 1121-1125.
27. Smith, F. E., Arsenault, E. A., Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

28. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Müller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta* 83 (2010) 364-369.
29. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim Acta* 104 (1991) 445-455.
30. Mesko, M. F., de Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., de Moraes Flores, É. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.
31. Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J. R., The optimization of microwave digestion procedures and application to an evaluation of potentially toxic element contamination on a former industrial site, *Talanta* 82 (2010) 1421-1425.
32. Seco-Gesto, E. M., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., Multi-element determination in raft mussels by fast microwave-assisted acid leaching and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Talanta* 72 (2007) 1178-1185.
33. Costa, L. M., Santos, D. C. M. B., Hatje, V., Nóbrega, J. A., Korn, M. G. A., Focused-microwave-assisted acid digestion: Evaluation of losses of volatile elements in marine invertebrate samples, *Journal of Food Composition and Analysis* 22 (2009) 238-241.
34. Nóbrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., de Campos Jordão, C. E. K. M. A., Pollo, F., Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?, *Talanta* 98 (2012) 272-276.
35. Ming, Y., Bing, L., Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with dry ashing and microwave digestion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1447-1454.
36. Zhou, C. Y., Wong, M. K., Koh, L. L., Wee, Y. C., Microwave-assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 585-590.
37. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Müller, E. I., Schmidt, L., Nóbrega, J. A., Flores, E. M. M., Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.
38. Nóbrega, J. A., Trevizan, L. C., Araújo, G. C. L., Nogueira, A. R. A., Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1855-1876.

39. Hoenig, M., Baeten, H., Vanhentenrijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, P., Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods, *Analytica Chimica Acta* 358 (1998) 85-94.
40. Jorhem, L., Dry ashing, sources of error, and performance evaluation in AAS, *Mikrochim Acta* 119 (1995) 211-218.
41. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, É. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.
42. Flores, É. M. d. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-Assisted Sample Combustion: A Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
43. Oliveira, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 174-182.
44. Moraes, D. P. d., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por micro-ondas., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.
45. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, É. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
46. Barin, J. S., Determinação de metais e não-metals em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por radiação microondas., PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.
47. Mello, P. d. A., Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.
48. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, É. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
49. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

50. Mesko, M. r. F., Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Barin, J. S., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Nóbrega, J. A., Korn, M. G. A., Flores, E. M. M., Focused Microwave-Induced Combustion: A New Technique for Sample Digestion, *Analytical Chemistry* 82 (2010) 2155-2160.
51. Flores, E. M. M., Muller, E. I., Duarte, F. A., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Determination of Trace Elements in Fluoropolymers after Microwave-Induced Combustion, *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.
52. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion, *Analytical Methods* 4 (2012) 630-636.
53. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 123-130.
54. Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 2^a ed., Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos, (1999). pp.
55. Skoog, D. A., Fundamentos de Química Analítica. São Paulo, 2012., pp.
56. Giné, M. F., Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP – AES). Centro de energia nuclear na agricultura – CENA, Universidade de São Paulo/USP, Piracicaba/SP.
57. Nölte, J., ICP Emission Spectrometry - A Practical Guide, WILEY-VCH ed., Alemanha 2003.
58. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Garcia, E. E., Nóbrega, J. A., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 394-398.
59. Dowell, M. B., Howard, R. A., Tensile and compressive properties of flexible graphite foils, *Carbon* 24 (1986) 311-323.
60. Savchenko, D. V., Serdan, A. A., Morozov, V. A., Van Tendeloo, G., Ionov, S. G., Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation, *New Carbon Materials* 27 (2012) 12-18.
61. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.

-
62. Bizzi, C. A., Marlon de Moraes Flores, E., Sogari Picoloto, R., Smanioto Barin, J., Araujo Nobrega, J., Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid, *Analytical Methods* 2 (2010) 734-738.
 63. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M. T. C., Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.