

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

Rafael Francisco dos Santos

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM SISTEMA COM ARCO
ELÉTRICO PARA SS-FF AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE
IMPUREZAS ELEMENTARES

Santa Maria, RS
2020

Rafael Francisco dos Santos

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM SISTEMA COM ARCO
ELÉTRICO PARA SS-FF AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE
IMPUREZAS ELEMENTARES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Santa Maria, RS
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Francisco dos Santos, Rafael
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM SISTEMA COM ARCO ELÉTRICO
PARA SS-FF AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS
ELEMENTARES / Rafael Francisco dos Santos - 2020.
126 p.; 30 cm

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores
Coorientadores: Rodrigo Cordeiro Bolzan, Juliana Severo Fagundes Pereira
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama 2. Amostragem de Sólidos 3. Determinação Elemental 4. SS-FF AAS. I. Marlon de Moraes Flores, Érico II. Cordeiro Bolzan, Rodrigo III. Severo Fagundes Pereira, Juliana IV. Título.

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

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

Rafael Francisco dos Santos

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM SISTEMA COM ARCO ELÉTRICO PARA SS-FF AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS ELEMENTARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Ciências**.

Aprovado em 25 de janeiro de 2020:



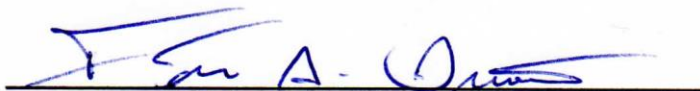
Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM)



Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC)



Dr. Cezar Augusto Bizzi (UFSM)



Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM)

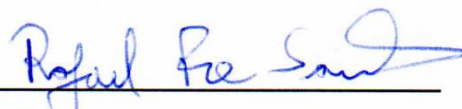


Dr. Luiz Frederico Rodrigues (PUC-RS)

Santa Maria, 25 de janeiro de 2020

DECLARAÇÃO

A pesquisa descrita nesta tese foi totalmente elaborada pelo autor e as informações retidas na literatura foram devidamente referenciadas. Esta tese não foi apresentada anteriormente para a obtenção de qualquer outro grau.



Rafael Francisco dos Santos.

Agradecimentos

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)**, ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** processo nº 144027/2015-1 e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** por tornarem possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor **Érico M. M. Flores (UFSM)** pela orientação, amizade e exemplo de dedicação profissional. Aos professores **Rodrigo C. Bolzan (UFSM)** e **Juliana S. F. Pereira (UFRGS)** pela coorientação deste trabalho e pela amizade.

Aos professores **Adilson B. Costa (UNISC)**, **Cezar A. Bizzi (UFSM)**, **Luiz F. Rodrigues (PUC)** e **Fábio A. Duarte (UFSM)** por comporem a banca examinadora de defesa.

Aos professores **Edson I. Muller**, **José N. G. Paniz**, **Jussiane S. Silva**, **Paola A. Mello** e **Valderi L. Dressler** pela contribuição na minha formação durante o período que estive no LAQIA.

Ao professor **Sergio Mortari (UFN)** por disponibilizar as amostras de nanotubos de carbono e ao **Matheus F. Pedrotti (UFSM)** por confeccionar o dispositivo de sólidos utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do PPGQ, **Ademir S. Sartori** e **Valéria S. Velasquez** pelo auxílio durante o período de pós-graduação

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM SISTEMA COM ARCO ELÉTRICO PARA SS-FF AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS ELEMENTARES

AUTOR: Rafael Francisco dos Santos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Um sistema alternativo de introdução direta de amostras sólidas para a posterior determinação elementar por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama (SS-FF AAS) foi desenvolvido, para a determinação de Cd, Co, Mo Ni e Pb em grafite de alta pureza e nanotubos de carbono (CNTs). Foram avaliados três sistemas confeccionados em quartzo: sem tubo atomizador (sistema A) e com tubo atomizador, sendo um deles de 80 mm de comprimento sem fenda (sistema B) e o outro tubo de mesmo comprimento, com uma fenda de 80 mm para entrada da chama (sistema C). Dois eletrodos foram posicionados no sistema avaliado, ligados a um dispositivo externo, para gerar um arco elétrico que daria ignição nas amostras. As amostras foram introduzidas no sistema, contendo etanol como reagente auxiliar para iniciar combustão e a ignição foi feita através de um arco elétrico gerado entre os dois eletrodos, na presença de vazão constante de O₂ que, além de reagir com a matéria orgânica gerando majoritariamente CO₂, também conduz os vapores da combustão juntamente com os analitos para o tubo atomizador, para a atomização e absorção atômica. O sistema B foi o mais adequado e consistiu em um dispositivo único confeccionado em quartzo, o qual era composto por tubo principal por onde a amostra era conduzida, conectado perpendicularmente a outro tubo formando um "T". Este tubo perpendicular foi posicionado sobre a chama do espectrômetro de FAAS e atuou como tubo atomizador e aprisionador de átomos (*atom trap*) para aumentar a densidade atômica em frente ao feixe óptico, melhorando a sensibilidade da técnica e reduzindo os limites de detecção (LDs). Os seguintes parâmetros foram avaliados para otimização do sistema: estequiometria de chama ar/acetileno (620/100, 565/100, 430/100 e 400/120 L h⁻¹), distância entre o queimador e o tubo atomizador (3, 6, 9, 12 e 15 mm), vazão de O₂ (0,3, 0,5, 1,0 e 2,0 L min⁻¹), faixa linear de calibração e a influência da massa de amostra. A calibração foi feita empregando a adição de analito sobre a grafite descontaminada, que serviu de carreador dos analitos. Os resultados da SS-FF AAS foram comparados estatisticamente com os valores dos métodos usados como referência, obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) após a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas (MIC). O método proposto permitiu a introdução de até 50 mg de amostra sólida, para a determinação de Cd, Ni e Pb em amostras de grafite e nanotubos de carbono. Foram obtidos baixos valores de LDs para o sistema SS-FF AAS (entre 0,107 e 4,20 µg g⁻¹), viabilizando a determinação dos analitos em baixas concentrações. Além disso, o método proposto está em concordância com diversas recomendações da química analítica verde como a determinação dos analitos em amostra sólida (minimizando a etapa de pré-tratamento), baixo consumo de amostra, sem a necessidade do uso de reagentes tóxicos para o preparo de amostra, pequena geração de resíduos (majoritariamente CO₂), baixo consumo de energia, além de ser um método relativamente seguro para o operador.

Palavras-chave: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Amostragem de Sólidos. Determinação Elementar. Grafite. Nanotubos de carbono. SS-FF AAS.

Abstract

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A SYSTEM BASED ON ELECTRIC DISCHARGE FOR SS-FF AAS FOR FURTHER ELEMENTAL IMPURITIES DETERMINATION

AUTHOR: Rafael Francisco dos Santos

ADVISOR: Érico Marlon de Moraes Flores

An alternative system for solid sampling and element determination by heated tube coupled to flame atomic absorption spectrometry was developed for the determination of Cd, Co, Mo, Ni and Pb in high purity graphite and carbon nanotubes (CNTs). Three quartz systems were developed and evaluated: without atomizer tube (system A) and with atomizer tube, being one of them of 80 mm of length without slit (system B) and other with the same length and with a 80 mm slit (system C) that allow the flame inlet. Two electrodes were positioned in the system and were connected to an external device, to generate an electric discharge which was responsible to ignite the samples. Samples were introduced in the system, with ethanol as auxiliary reagent to start the combustion before the generation of arch discharge between electrodes, in the presence of a constant O₂ flow, that was responsible to react with organic matrix producing CO₂ as main product and driving the gaseous products of combustion with the analytes to the atomizer tube. The system B was the most suitable having a quartz atomizer tube connected to a perpendicular tube ("T" shape). This atomizer tube was positioned over the spectrometer flame and acted as an atom trap to increase the atomic density in front of the optical beam, reducing the limits of detections (LODs). The following parameters were investigated to optimize the system: flame stoichiometry of air/acetylene (620/100, 565/100, 430/100 and 400/120 L h⁻¹), distance between atomizer tube and burner (3, 6, 9, 12 e 15 mm), O₂ flow-rate (0.3, 0.5, 1.0 and 2.0 L min⁻¹), linear calibration range and the sample mass influence in the determination. The calibration was performed by matrix matching, being added the analyte to a high purity graphite, used as a standard, and the results were statistically compared with reference values obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) before decomposition of samples by microwave-induced combustion (MIC). The proposed method allows the introduction of up 50 mg of solid sample, without a sample decomposition for the determination of Cd, Ni and Pb in graphite and CNTs. Low LODs were achieved for the SS-FF AAS system (between 0.107 and 4.20 µg g⁻¹), allowing the determination of analytes at low concentrations. Moreover, the proposed method agreed with several recommendations of green analytical chemistry as reduced sample pre-treatment, low sample consumption, no use of toxic reagents for sample preparation, low residues generation (basically CO₂), low electric energy consumption and relatively safety for the analyst.

KEYWORDS: Flame Atomic Absorption Spectrometry. Solid Sample. Elemental Determination. Graphite. Carbon Nanotubes. SS-FF AAS.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1. | Esquema do reator de CDV utilizado para a síntese dos MWCNTs. Adaptado de Fischer <i>et al.</i> ¹¹⁸ | 60 |
| Figura 2. | Sistemas A, B e C de amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama. 1) Saída do tubo principal dos vapores gerados durante a combustão; 2) feixe óptico; 3) entrada dos eletrodos; 4) entrada de oxigênio; 5) entrada do tubo principal para plataforma com amostra; 6) chama do atomizador; 7) tubo atomizador sem fenda; 8) feixe óptico passando através do tubo atomizador; 9) tubo atomizador com fenda..... | 62 |
| Figura 3. | Dispositivo elétrico de ignição do sistema SS-FF AAS. A) Parte interna do sistema elétrico: 1) usina de ignição; 2) fiação de saída de alta tensão que é ligada ao eletrodos; 3) fiação para entrada (110/220V); 4) fiação elétrica para ignição; 5) fiação para aterramento; 6) botão de ignição; B) parte externa do dispositivo; C) esquema elétrico do dispositivo elétrico..... | 67 |
| Figura 4. | Arco elétrico formado entre os eletrodos, utilizado para dar ignição na amostra de grafite ou CNTs. 1) Eletrodos posicionados no tubo principal do sistema de SS-FF AAS; 2) comprimido de grafite posicionado sobre a plataforma móvel de grafite; 3) arco elétrico formado durante a ignição da amostra..... | 68 |
| Figura 5. | Procedimento de determinação dos analitos por SS-FF AAS. A) Prensagem da amostra na forma de comprimido; B) pesagem da amostra; C) introdução na plataforma móvel de quartzo com 20 µL etanol; D) introdução no sistema de SS-FF AAS; E) amostra com etanol entre os eletrodos; F e G) ignição e combustão do etanol; H) propagação da chama para a amostra; I) combustão da amostra..... | 69 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 6. | Sinal analítico para padrões de Cd, Co, Mo, Ni e Pb empregando o sistema B (esquerda) e o sistema C (direita). As linhas vermelhas, pretas e azuis correspondem ao comprimento de onda principal, secundário e ao background, respectivamente..... | 72 |
| Figura 7. | Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo de grafite carregado em direção a chama na SS-FF AAS. A) Amostra <i>in natura</i> , B) 0,25 L min ⁻¹ , C) 0,50 L min ⁻¹ , D) 1,00 L min ⁻¹ , E) 1,50 L min ⁻¹ , F) 2,00 L min ⁻¹ . Ampliação de 5000 vezes..... | 79 |
| Figura 8. | Avaliação da influência da estequiometria de chama ar/acetileno. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A..... | 82 |
| Figura 9. | Avaliação da influência da vazão de oxigênio. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A..... | 88 |
| Figura 10. | Distância entre o queimador e o tubo atomizador. A) 3 mm; B) 6 mm; C) 9 mm; D) 12 mm; E) 15 mm..... | 89 |
| Figura 11. | Avaliação da distância entre o queimador e o tubo atomizador. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A..... | 91 |
| Figura 12. | Avaliação influência da massa de amostra na determinação de Cd, Ni e Pb em amostras de grafite e CNTs. Cada ponto vermelho corresponde a uma determinação. O símbolo “σ” corresponde ao desvio padrão dos resultados..... | 95 |

Figura 13. Sinal analítico para Cd (228,8 nm), Ni (232,0 e 341,5 nm) e Pb (283,3 nm) obtidos durante a quantificação para padrão e amostras. Os símbolos a e b indicam os comprimentos de onda principal e secundários, respectivamente. Vermelho: padrão; preto: MWNTC – B; verde: grafite b; azul: background (BG)..... 100

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Tabela 1. | Trabalhos disponíveis na literatura sobre amostragem direta ou introdução de amostra sólida e espectrometria de absorção atômica com chama..... | 40 |
| Tabela 2. | Pontos de penalidade para cálculo dos valores de eco-escala analítica. Adaptado de Galuszka, A. e colaboradores. ¹¹⁷ | 54 |
| Tabela 3. | Condições experimentais dos espectrômetros de ICP-OES e ICP-MS..... | 56 |
| Tabela 4. | Comparação da massa característica (ng) para dos elementos Cd, Co, Mo, Ni e Pb adicionados sobre a grafite de elevada pureza. Valores expressos como média \pm desvio padrão, n = 5..... | 70 |
| Tabela 5. | Comparação entre a quantidade de resíduo de grafite em pó e prensada após a combustão no sistema SS-FF AAS. Valores em percentual (%)..... | 76 |
| Tabela 6. | Faixa linear de calibração para Cd, Ni e Pb por SS-FF AAS..... | 93 |
| Tabela 7. | Massa de amostra e solução absorvedora utilizada para a combustão das amostras de grafite e MWCNTs por MIC..... | 96 |
| Tabela 8. | Condição experimental otimizada para determinação de Cd, Ni e Pb em grafite e CNTs por SS-FF AAS..... | 98 |
| Tabela 9. | Valores de concentração e limite de detecção para Cd, Ni e Pb em amostras de grafite e MWNTC por SS-FF AAS e por ICP-OES e ICP-MS, após decomposição por MIC. Valores de média \pm desvio padrão..... | 99 |
| Tabela 10. | Volume gasto (mL) de cada reagente para preparo da solução absorvedora e descontaminação dos frascos referente a decomposição de 1 amostra..... | 105 |

Tabela 11. Pontos de penalidade e valores de eco-escala analítica. 111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. **BSE**, detector de elétrons retroespalhados, do inglês *backscatter electrons detector*;
2. **CDV**, deposição química de vapor, do inglês *chemical deposition vapour*;
3. **CNTs**, nanotubos de carbono, do inglês *carbon nanotubes*;
4. **CRM**, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*;
5. **DWCNTs**, nanotubos de carbono de parede dupla, do inglês *double-walled carbon nanotubes*;
6. **EDS**, detector de energia dispersiva de raios-X, do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*;
7. **F AAS**, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*;
8. **GFAAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*;
9. **ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*;
10. **ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission*;
11. **LD**, limite de detecção;
12. **LQ**, limite de quantificação;
13. **GAC**, química analítica verde, do inglês *green analytical chemistry*;
14. **MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave induced combustion*;
15. **MWCNTs**, nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*;
16. **Nd:YAG**, laser sólido de neodímio dopado com ítrio e alumínio, do inglês *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*;
17. **P-PPs**, ponto de penalidade por periculosidade do reagente utilizado.
18. **Q-PPs**, ponto de penalidade por quantidade de reagente utilizado.
19. **SE**, detectores de elétrons secundários, do inglês *secondary electrons*;
20. **SEM**, microscópio eletrônico de varredura, do inglês *scanning electron microscopy*

21. **SS-FF AAS**, espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry*;
22. **SWCNTs**, nanotubos de carbono de parede simples, do inglês *single-walled carbon nanotubes*;
23. **TS-FF AAS**, espectrometria de absorção atômica com chama com *thermospray*, do inglês *thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*;

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução..... | 18 |
| 2 | Revisão da Literatura..... | 21 |
| 2.1 | Alótropos do carbono..... | 21 |
| 2.2 | Grafite e suas propriedades | 21 |
| 2.3 | Aplicações da grafite e a presença de impurezas elementares..... | 23 |
| 2.4 | Os nanotubos de carbono e suas propriedades..... | 24 |
| 2.5 | Síntese de nanotubos de carbono..... | 25 |
| 2.6 | Aplicações dos nanotubos e a presença de impurezas elementares..... | 26 |
| 2.7 | Determinação de impurezas elementares em grafite e nanotubos de carbono..... | 27 |
| 2.8 | Determinação de impurezas elementares após o preparo de amostras..... | 28 |
| 2.9 | Preparo de amostras por via seca e fusão..... | 30 |
| 2.10 | Métodos de combustão..... | 30 |
| 2.10.1 | Combustão em frasco de Schöniger..... | 31 |
| 2.10.2 | Bomba de combustão..... | 31 |
| 2.10.3 | Combustão iniciada por micro-ondas..... | 32 |
| 2.11 | Decomposição de amostras por via úmida..... | 33 |
| 2.12 | Técnicas de determinação elementar por espectrometria de absorção atômica..... | 34 |
| 2.12.1 | A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite | 35 |
| 2.12.2 | A espectrometria de absorção atômica com chama | 35 |
| 2.13 | A análise de amostras sólidas por técnicas de AAS..... | 36 |
| 2.13.1 | A análise direta de sólidos por suspensão utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama..... | 37 |
| 2.13.2 | A análise direta e a amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama empregando sistemas alternativos de introdução de amostra..... | 38 |
| 2.14 | Preparo de amostras para a introdução de sólidos em F AAS..... | 48 |
| 2.15 | A calibração do espectrômetro para determinação elementar por SS-FF AAS..... | 50 |
| 2.16 | Química analítica verde..... | 52 |
| 2.17 | A eco-escala analítica..... | 53 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 55 |
| 3.1 | Instrumentação..... | 55 |
| 3.2 | Materiais, reagentes, gases e soluções de referência..... | 57 |
| 3.3 | Procedimento de descontaminação..... | 58 |
| 3.4 | Amostras..... | 59 |
| 3.5 | Decomposição das amostras por MIC..... | 60 |
| 3.6 | Desenvolvimento e otimização do sistema de introdução de amostras sólidas para a determinação dos analitos por espectrometria de absorção atômica por chama..... | 61 |
| 3.7 | Otimização do sistema SS-FF AAS..... | 63 |
| 4 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 65 |
| 4.1 | Desenvolvimento do sistema de SS-FF AAS..... | 65 |
| 4.2 | Desenvolvimento de um dispositivo para ignição das amostras por arco elétrico..... | 66 |
| 4.3 | Avaliação dos sistemas de introdução de sólidos..... | 68 |
| 4.4 | Otimização das condições operacionais do sistema SS-FF AAS..... | 74 |
| 4.5 | Avaliação do uso das amostras na forma de pó ou comprimido..... | 74 |
| 4.6 | Estequiometria de chama: Avaliação da proporção da mistura ar/acetileno..... | 80 |
| 4.7 | Avaliação da influência da vazão de oxigênio introduzida no sistema SS-FF AAS na atomização de Cd, Ni e Pb..... | 84 |
| 4.8 | Avaliação da distância do queimador com relação ao tubo atomizador..... | 87 |
| 4.9 | Avaliação da faixa linear de calibração para Cd, Ni e Pb..... | 92 |
| 4.10 | Avaliação da influência da massa de amostra na exatidão..... | 93 |
| 4.11 | Avaliação da exatidão..... | 96 |
| 4.12 | Carreamento dos analitos até a chama..... | 101 |
| 4.13 | Comparação entre os métodos de referência e a SS-FF AAS..... | 102 |
| 4.13.1 | Comparação entre a frequência analítica da MIC e da SS-FF AAS..... | 102 |
| 4.13.2 | A geração de resíduo dos métodos de referência..... | 104 |
| 4.14 | Os doze princípios da química analítica verde: A relação entre os princípios e o método proposto..... | 105 |
| 4.14.1 | Primeiro princípio: Técnicas que empregam análise direta devem ser aplicadas ao invés de técnicas que utilizem preparo de amostra..... | 105 |
| 4.14.2 | Segundo princípio: Mínimo consumo de amostra..... | 106 |
| 4.14.3 | Terceiro princípio: Determinação <i>in situ</i> | 106 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.14.4 | Quarto princípio: Integração dos processos analíticos e redução do uso de reagentes..... | 106 |
| 4.14.5 | Quinto princípio: Métodos automatizados e miniaturizados devem ser escolhidos..... | 107 |
| 4.14.6 | Sexto princípio: Derivatização deve ser evitada..... | 107 |
| 4.14.7 | Sétimo princípio: Geração de uma grande quantidade de resíduos deve ser evitada..... | 107 |
| 4.14.8 | Oitavo princípio: Métodos multi-analito são preferíveis ao invés de um analito por vez..... | 107 |
| 4.14.9 | Nono princípio: O uso de energia deve ser minimizado..... | 107 |
| 4.14.10 | Décimo princípio: Reagentes obtidos de fontes renováveis devem ser preferíveis..... | 108 |
| 4.14.11 | Décimo primeiro princípio: Reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos..... | 108 |
| 4.14.12 | Décimo segundo princípio: A segurança do operador deve ser priorizada..... | 108 |
| 4.16 | O método proposto é realmente verde? | 109 |
| 5 | CONCLUSÕES | 112 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 114 |

1 INTRODUÇÃO

A grafite e os nanotubos de carbono (CNTs) são alótropos do carbono muito estáveis térmica e quimicamente sendo que, devido as suas características, possuem diversas aplicações industriais.^{1, 2} A grafite é utilizada na composição de óleos lubrificantes, na fabricação de baterias, moderadores empregados em reatores de fusão nuclear, em peças utilizadas em espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), produção de monofluoreto de carbono para aplicações aeroespaciais e, até mesmo, na síntese de fulereno, grafeno e CNTs.^{1, 3-5} Por outro lado, os CNTs têm sido utilizados em tintas antiestáticas, enchimentos de compósitos poliméricos, em dispositivos eletrônicos, baterias de íons de lítio, super capacitores, nanosensores biológicos e em fármacos para atuar como *drug delivery*.^{1, 6-9}

Devido à importância dos materiais carbonáceos para a indústria, como a grafite e os CNTs, a determinação de impurezas elementares ganhou destaque na literatura nestes últimos anos devido a influência que estas causam nas propriedades destes materiais. Diversos estudos demonstram que a presença das impurezas elementares em grafite e CNTs, alteram suas propriedades. Existem trabalhos que mostram a alteração das propriedades eletroquímicas de materiais confeccionados a partir de grafite¹⁰⁻¹² a oxidação de dispositivos utilizados em aplicações aeroespaciais^{13, 14} e em moderadores em reatores nucleares^{15, 16}, sendo que, para determinadas aplicações, é recomendado o uso de grafite com teor de impurezas elementares na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, ou inferior.^{17, 18} Por outro lado, a presença de impurezas elementares em CNTs provoca alterações na capacidade de armazenamento de H_2 , nas propriedades eletroquímicas além de causar o surgimento

-
1. Hirsch, A., *Nature Materials*, 2010, 868-870.
 2. Sampaio, J.A., *et al.*, *CETEM*, 2005, 471-488.
 3. Ma, C., *et al.*, *Carbon*, 2013, 553-556.
 4. Long, M. e Stahl, M. *National Aeronautics and Space Administration*, 1987, 1-14.
 5. International Atomic Energy Agency, *TECDOC-1645*, 2010.
 6. Bianco, A., Kostarelos, K. e M. Prato, 2005, 674-679.
 7. Thostenson, E.T., Ren, Z e Chou, T. W. 2001. 61, 1899-1912.
 8. Raphey, V.R., *et al.*, *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 616-630.
 9. Saeed, K.e Khan, I. *Carbon letters*, 2013, 131-144.
 10. Ambrosi, A., *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 12899-12904.
 11. Ambrosi, A., S.Y. *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 500-503.
 12. Chee, S.Y.e Pumera, M., *Analyst*, 2012. 137, 2039-2041.
 13. Miller, I.M.e Sutton, K., *National Aeronautics and Space Administration*, 1966, 1-43.
 14. Maahs, H.G.e Schryer, D.R., *National Aeronautics and Space Administration*, 1967, 1-30.
 15. Wei, M.H.e Sun, X.M., *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, 1620-1623.
 16. Xiaowei, L.e e Jean-Charles, R., *Institute of Nuclear and New Energy Technology*, 2012, 20-45.
 17. Wissler, M., *Journal of Power Sources*, 2006, 142-150.
 18. Jara, A.D., *et al.*, *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019. 29, 671-689.

de propriedades eletrocatalíticas.^{7, 8, 19-22} Além destes problemas, quando empregados na medicina, a presença de impurezas elementares pode trazer consequências gravíssimas ao paciente, devido a toxicidade, sendo recomendado o uso de CNTs de elevada pureza.⁸

A determinação de impurezas elementares como Cd, Co, Mo, Ni e Pb em grafite e CNTs ainda é considerado um desafio analítico devido à grande dificuldade de decomposição destes materiais carbonáceos, mesmo quando são empregadas condições drásticas de decomposição com uso de ácidos minerais concentrados associado ao emprego de elevada temperatura em fornos de micro-ondas. Devido a elevada estabilidade química, é difícil obter uma digestão completa destes materiais sendo que, na maioria das vezes, o que se obtém são extratos com digestão parcial das amostras.²³

Diversos relatos sobre a determinação de impurezas elementares em amostra de grafite e nanotubos de carbono envolvendo preparo de amostras. Dentre os métodos de preparo de amostra de grafite para a posterior determinação de impurezas elementares por técnicas espectrométricas, destaca-se a oxidação com periodato de potássio e ácido perclórico fumegante (determinação espectrofotométrica),²⁴ a fusão em forno tipo mufla (determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES),²⁵ a digestão com mistura de ácido nítrico e sulfúrico concentrados em forno de micro-ondas aberto (determinação por ICP-OES),²⁶ a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (determinação por ICP-OES e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS)²⁷ e a autoignição da amostra assistida por micro-ondas (determinação por ICP-OES)²⁸.

Com relação à decomposição de CNTs para a determinação elementar por técnicas espectrométricas, destacam-se os métodos de digestão ácida em cadinhos

7. Thostenson, E.T., Z. Ren, e Chou, T. W. 2001. 61, 1899-1912.

8. Raphey, V.R., *et al.*, Materials Science and Engineering: C, 2019, 616-630.

19. Jones, C.P., *et al.*, Langmuir, 2007, 9501-9504.

20. Banks, C.E., *et al.*, Angewandte Chemie International Edition, 2006, 2533-2537.

21. Costa, P.M.F.J., K.S. Coleman, e Green, M.L.H. Nanotechnology, 2005, 512-517.

22. Bobenko, N.G., *et al.*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 11-16.

23. Yang, K.X., *et al.*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 1290-1297.

24. Hashitani, H., Bunseki Kagaku, 1986, 916-919.

25. Thangavel, S., *et al.*, Analytical Methods, 2013, 5799-5803.

26. Watanabe, M. e Narukawa, A., Analyst, 2000, 1189-1191.

27. Cruz, S.M., *et al.*, Microchemical Journal, 2015, 28-32.29.

de platina (posterior determinação por ICP-OES),²⁹ digestão por via seca (determinação por ICP-MS),³⁰ fusão assistida por micro-ondas (determinação por ICP-OES),³¹ digestão em tubo de Carius (determinação por ICP-MS),³² digestão ácida em micro-ondas empregando sistema fechado (determinação por ICP-OES e ICP-MS),^{23, 30} e a digestão por MIC (determinação por ICP-MS)^{33, 34}.

Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos mais ambientalmente corretos (métodos verdes) com elevada frequência analítica e baixos limites de detecção (LDs), foi proposto no presente trabalho o desenvolvimento de um sistema de introdução de amostras sólidas hifenado a um espectrômetro de absorção atômica com chama (SS-FF AAS) para a determinação de impurezas elementares (Cd, Co, Mo, Ni e Pb) em amostras de grafite e CNTs. Foram avaliados três sistemas diferentes confeccionados em quartzo: um sistema sem tubo atomizador (sistema A), e outros dois sistemas com tubo atomizador, sendo um deles fechado (sistema B) e o outro com fenda (sistema C) que permitia a entrada dos gases da chama no interior do atomizador. Para a introdução da amostra no sistema, foi desenvolvido uma plataforma móvel em quartzo, a qual conduzia a amostra (com etanol) entre dois eletrodos. Ao acionar o dispositivo elétrico externo, uma faísca era gerada entre os eletrodos, promovendo a combustão do etanol, a qual se propagava para a amostra.

23. Yang, K.X., *et al.*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 1290-1297.

29. Ayouni-Derouiche, L., *et al.*, Carbon, 2014, 59-67.

30. Ge, C. *et al.*, Analytical Chemistry, 2008, 9426-9434.

31. Patole, S.P., *et al.*, Talanta, 2016, 94-100.

32. Zeisler, R., *et al.*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. 509-517.

33. Mortari, S.R., *et al.*, Analytical Chemistry, 2010, 4298-4303.

34. Grinberg, P., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 89-94.

2 Revisão da Literatura

2.1 Alótropos do carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza de grande importância, porque além de compor toda a matéria que tem vida, forma inúmeros compostos utilizados no dia a dia.¹ Devido a suas características, o carbono pode se ligar com diversos elementos para formar os inúmeros compostos orgânicos mas, também, pode se ligar exclusivamente com outros átomos de carbono, em diferentes arranjos geométricos. Estes arranjos são responsáveis pela formação de compostos diferentes denominados de alótropos.³⁵ Cada alótropo tem propriedades físicas e químicas distintas, tendo as mais diversas aplicações na indústria.¹ O carbono elementar existe na forma de dois alótropos naturais, a grafite e o diamante, e em diversas formas sintéticas, como por exemplo os fulerenos, nanotubos de carbono (CNTs) e o grafeno.³⁶⁻³⁸

2.2 Grafite e suas propriedades

A grafite é um dos alótropos do carbono mais estáveis que podem ser encontrados na natureza. É constituída por átomos de carbono, com hibridização sp^2 e ligados quimicamente entre si por ligações covalentes.³⁵ Devido ao caráter apolar da estrutura da grafite, as forças de Vander der Waals são as únicas interações intermoleculares que mantem unidas as camadas hexagonais.³⁹

Dentre as características físicas e químicas da grafite, destaca-se a baixa reatividade química, elevada condutividade térmica e elétrica, bem como propriedades refratárias.² A baixa reatividade da grafite com diversos reagentes químicos está associado à estabilidade da estrutura cristalina e a elevada energia de ligação entre os carbonos, que é de aproximadamente 612 kJ mol^{-1} permitindo que ela seja

1. Hirsch, A., *Nature Materials*, 2010, 868-870.

2. Sampaio, J.A., *et al.*, *CETEM*, 2005, 471-488.

35. Atkins, P.W., *et al.*, *Inorganic Chemistry*, 6° Edição. 2014.

36. Kroto, H.W., *et al.*, *Nature*, 1985, 162-163.

37. Iijima, S., *Nature*, 1991, 56-58.

38. Novoselov, K.S., *Science*, 2004, 666-669.

39. Atkins, P.W.e Jones, L., *Princípios de química - questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 2018, Bookman.

aquecida a temperaturas elevadas, sem que sofra decomposição.³⁵ Se aquecida à pressão ambiente, na ausência de oxigênio, a grafite sublima em temperatura acima de 3300 °C. Por outro lado, se a grafite for aquecida na presença de oxigênio, a oxidação ocorre a 300 °C e leva à formação de CO e CO₂.^{2, 40}

A elevada condutividade elétrica da grafite está diretamente relacionada à sua estrutura. Cada átomo de carbono está ligado quimicamente a 3 outros átomos por ligações σ . Desta maneira, apenas 3 dos 4 elétrons de cada carbono podem ser considerados fixos na estrutura, devido à formação da ligação σ . Por outro lado, o elétron restante, que compõe a ligação π , pode percorrer a superfície da camada dando à grafite a característica de ser boa condutora de corrente elétrica, devido a deslocalização dos elétrons da ligação π . Ao se observar a condutividade elétrica no plano perpendicular (5 S cm^{-1} a 25°C), percebe-se que esta é pequena, mas aumenta com o aumento da temperatura. Entretanto, no plano paralelo, a condutividade elétrica é maior (30 kS cm^{-1} a 25°C), mas diminui com o aumento da temperatura. Neste sentido, a grafite atua como um semicondutor no plano perpendicular, mas, no plano paralelo, atua como um condutor elétrico.^{35, 40}

A grafite pode ser obtida por mineração (mineral grafita) ou de forma sintética. A grafita natural geralmente é encontrada com impurezas que variam entre 10 e 20% em massa. Dentre as impurezas mais comuns do mineral, destaca-se o Fe₂O₃, argila ou até outros minerais. É comumente encontrada em placas cristalinas de rochas metamórficas como calcário, xistos e gnaisses, ou dispersa em escamas compondo uma parte da rocha, sendo que os principais países mineradores da grafita são a China, Brasil, Canadá e Índia.^{40, 41}

Por outro lado, além da mineração, a grafite pode ser obtida de forma sintética. Esta é produzida em larga escala com carvão de antracito (carvão mineral) ou coque de petróleo, empregando aquecimento para a conversão da matéria prima em grafite pela reordenação dos átomos de carbono em uma rede cristalina de grafite.^{2, 40} Apesar de ter propriedades físicas e químicas similares as da grafite natural, a grafite sintética, geralmente, tem pureza mais elevada e grau de cristalinidade inferior.²

2. Sampaio, J.A., *et al.*, CETEM, 2005, 471-488.

35. Atkins, P.W., *et al.*, Inorganic Chemistry, 6ª Edição. 2014.

40. Klein, C. e Dutrow, B., Manual de ciência dos minerais, 23 edição. 2012, Bookman.

41. U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries, 2019.

2.3 Aplicações da grafite e a presença de impurezas elementares

A grafite é um material com diversas aplicações industriais, devido as suas propriedades elétricas, térmicas e lubrificante. É comumente empregada na confecção de eletrodos, baterias, condutores elétricos ou térmicos, composição de óleos lubrificantes, moderadores empregados em reatores de fusão nuclear, em peças utilizadas em espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), produção de monofluoreto de carbono para aplicações aeroespaciais e até mesmo na síntese de fulereno, grafeno e CNTs.^{1, 3-5, 18, 36}

Relatos na literatura relacionam a presença de impurezas elementares (como Cd, Co, Mo, Ni e Pb, por exemplo) na grafite com a mudança nas propriedades físico-químicas dos produtos. Dentre estes, pode-se destacar a redução da vida útil de uma bateria devido a reações paralelas, as quais, inclusive, podem provocar explosões,¹⁷ a alteração das propriedades eletroquímicas do grafeno sintetizado a partir da grafite,¹⁰⁻¹² catalise de reações de oxidação de dispositivos de grafite utilizadas para aplicações aeroespaciais^{13, 14} e até mesmo a oxidação da grafite utilizada como moderador em reator nuclear.^{15, 16} Neste sentido, devido à influência das impurezas elementares, alguns autores recomendam a purificação da grafite, sendo que, para determinadas aplicações, é indicado o uso de grafite com teor de metais na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, ou inferior.^{17, 18}

-
1. Hirsch, A., *Nature Materials*, 2010, 868-870.
 3. Ma, C., *et al.*, *Carbon*, 2013, 553-556.
 4. Long, M. e Stahl, M. *National Aeronautics and Space Administration*, 1987, 1-14.
 5. *International Atomic Energy Agency*, TECDOC-1645, 2010.
 18. Jara, A.D., *et al.*, *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019. 29, 671-689.
 36. Kroto, H.W., *et al.*, *Nature*, 1985, 162-163.
 10. Ambrosi, A., *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 12899-12904.
 11. Ambrosi, A., S.Y. *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 500-503.
 12. Chee, S.Y. e Pumera, M., *Analyst*, 2012. 137, 2039-2041.
 13. Miller, I.M. e Sutton, K., *National Aeronautics and Space Administration*, 1966, 1-43.
 14. Maahs, H.G. e Schryer, D.R., *National Aeronautics and Space Administration*, 1967, 1-30.
 15. Wei, M.H. e Sun, X.M., *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, 1620-1623.
 16. Xiaowei, L. e Jean-Charles, R. *Institute of Nuclear and New Energy Technology*, 2012, 20-45.
 17. Wissler, M., *Journal of Power Sources*, 2006, 142-150.
 18. Jara, A.D., *et al.*, *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019. 29, 671-689.

2.4 Os nanotubos de carbono e suas propriedades

Desde a síntese do fulereno (C_{60}) em 1985, as pesquisas em torno da síntese de alótropos de carbono aumentaram, sendo que em 1991, foi publicado o primeiro relato na literatura sobre a síntese de um novo alótropo de carbono, no qual os carbonos estavam hibridizados em sp^2 . Este alótropo, em formato de tubo helicoidal, de tamanho nanométrico foi, posteriormente, chamado de nanotubo de carbono (CNT).³⁷ Esses tubos de tamanho nanométricos são formados por folhas de grafeno, que se unem num formato cilíndrico, podendo ter uma única parede (nanotubos de parede simples, SWCNTs), duas paredes (nanotubos de parede dupla, DWCNTs) ou várias paredes (nanotubos de parede múltipla, MWCNTs), sendo que, o primeiro relato na literatura, consistia na síntese de um nanotubos de parede múltipla.^{9, 37}

Os SWCNTs são formados por uma única folha de grafeno enrolada em formato tubular, com comprimento variável, dependendo do método de síntese, e com diâmetro entre 1 e 2 nm. Por outro lado, os DWCNTs são formados por duas folhas de grafeno em formato tubular, sendo que um dos tubos está inserida dentro do outro. Já os nanotubos de parede múltipla (MWCNTs), são formados por mais de duas folhas de grafeno, e podem ter diâmetro externo de até 50 nm, dependendo do número de paredes. Cada tubo está inserido dentro de outro tubo maior, sendo que a distância entre as paredes dos tubos é de aproximadamente 0,34 nm. É importante destacar que, assim como na grafite, o que mantem as estruturas unidas são as forças de Van der Waals.^{9, 35, 42}

Os CNTs têm grande área superficial e elevada resistência mecânica no eixo axial, enquanto no plano radial, são flexíveis, podendo sofrer deformações sem a quebra de ligações químicas, retornando ao formato original após a aplicação da força.⁹ Além disto, os CNTs possuem elevada condutividade térmica, sendo comparável aos seus alótropos grafite, diamante e grafeno.³⁵

9. Saeed, K.e Khan, I. Carbon letters, 2013, 131-144.

35. Atkins, P.W., *et al.*, Inorganic Chemistry, 6° Edição. 2014.

37. Iijima, S., Nature, 1991, 56-58.

42. Venkataraman, A., *et al.*, Nanoscale Research Letters, 2019, 1-47.

2.5 Síntese de nanotubos de carbono

Devido as suas propriedades físicas e químicas, existe uma grande quantidade de aplicações industriais dos CNTs. Sendo assim, desde a descoberta dos CNTs, diversas pesquisas têm surgido na área de síntese de CNTs, sendo que, os métodos mais utilizados são o de descarga em arco elétrico,^{37, 43} ablação por laser⁴⁴ e deposição química de vapor (CDV) ⁴⁵. Dentre os métodos citados, o CDV tem o maior destaque, uma vez que possibilita a produção de maior quantidade de CNTs em um intervalo de tempo menor, quando comparado aos demais métodos.⁸

No método de descarga em arco elétrico, dois eletrodos de carbono grafite são utilizados no interior de um reator contendo gás inerte, como Ar ou He. Depois de iniciado e estabilizado o arco elétrico entre os eletrodos, ocorre a formação de um plasma com temperatura entre 3000 e 4000 °C. Desta forma, o carbono presente no anodo é sublimado, levando à formação de CNTs e outros subprodutos (carbono particulado), que se depositam no cátodo e nas paredes do reator. Este método leva à formação de CNTs de parede simples ou múltipla, sendo que, para a produção de SWCNTs é necessário dopar os eletrodos de grafite com uma pequena quantidade de metais de transição, como Co, Fe ou Ni, para a síntese.^{7, 8, 46}

A utilização da ablação por laser foi inicialmente utilizada para a produção de fulerenos (C₆₀), mas com o passar dos anos, este método tem sido empregado para a produção de SWCNTs e MWCNTs. Neste método, o carbono grafite de um bastão é vaporizada por um laser pulsado (geralmente Nd:YAG) dentro de um forno em temperaturas próximas de 1200 °C. Um fluxo de gás inerte (Ar ou He) passa através do sistema e o material produzido é coletado na saída do sistema (dedo frio). Assim como no método por descarga em arco elétrico, para a produção de SWCNTs, é necessário utilizar Co, Fe ou Ni dopado na grafite.⁷ É importante destacar que, os dois métodos de síntese abordados produzem uma quantidade pequena de CNTs e

7. Thostenson, E.T., Z. Ren, e Chou, T. W. 2001. 61, 1899-1912.

8. Raphey, V.R., *et al.*, Materials Science and Engineering: C, 2019, 616-630.

37. Iijima, S., Nature, 1991, 56-58.

43. Ebbesen, T.W.e Ajayan, P.M., Nature, 1992, 220-222.

44. Vander Wal, R.L., Berger, G.M., e Ticich, T.M., Applied Physics A, 2003, 885-889.

45. Yudasaka, M., *et al.*, Applied Physics Letters, 1997, 1817-1818.

46. Dai, H., Nanotube growth and characterization, in carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications, 2001, editora Springer.

geralmente requerem uma etapa de purificação para remoção dos subprodutos como fulerenos, carbono amorfo ou impurezas elementares.^{8, 46}

Dentre os métodos mais utilizados para síntese, o CDV é o capaz de produzir grandes quantidades de CNTs em menos tempo. Para esta síntese, um hidrocarboneto gasoso (geralmente metano, eteno ou acetileno) é introduzido em reator aquecido entre 500 e 1000 °C. Nesta temperatura, ocorre o surgimento de nanopartículas metálicas provenientes do catalisador metálico (Co, Fe ou Ni, geralmente depositado em alumina) que atuam na decomposição dos hidrocarbonetos introduzidos no sistema e catalisam a reação de formação dos CNTs, que podem ser de parede simples ou múltipla.^{9, 46}

2.6 Aplicações dos nanotubos de carbono e a presença de impurezas elementares

Desde a síntese dos nanotubos, diversas aplicações têm surgido devido as suas propriedades físicas e químicas, sendo muito estável em diferentes condições experimentais. Tem sido empregado no aprimoramento de produtos como tintas antiestáticas, enchimento de compósitos poliméricos, armazenamento de H₂, dispositivos eletrônicos, baterias de íons de lítio, super capacitores, sensores e na área biomédica, sendo inclusive empregado em fármacos para atuar em sistema de *drug delivery*.^{1, 7-9}

Entretanto, durante o processo de síntese, diversas impurezas são produzidas, ou inseridas nos CNTs. Estas impurezas podem ser desde estruturas orgânicas indesejadas ou defeituosas (como carbono amorfo ou fulerenos não tubulares) até mesmo a presença de resíduos de catalisador metálico no produto. Geralmente, as impurezas, sejam elas orgânicas ou elementares, representam uma porção significativa dos CNTs formados. Sendo assim, geralmente é necessária uma etapa de purificação para eliminar estas impurezas, antes de serem utilizados ou comercializados.⁴⁶ Entretanto, os CNTs produzidos para fins comerciais trazem geralmente apenas a informação de pureza com relação ao teor de carbono amorfo, enquanto o teor de metais é comumente desconsiderado.

1. Hirsch, A., *Nature Materials*, 2010, 868-870.

7. Thostenson, E.T., Ren, Z e Chou, T. W. 2001. 61, 1899-1912.

8. Raphey, V.R., *et al.*, *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 616-630.

A concentração de metais em CNTs pode variar de acordo com o catalisador, os reagentes e o método de síntese utilizado. Entretanto, apesar de ser negligenciado, é de extrema importância conhecer a concentração dos elementos, uma vez que estes metais podem alterar drasticamente as suas propriedades ou até mesmo inviabilizar as suas aplicações. Diversos relatos na literatura relacionam a influência de impurezas elementares nas propriedades dos CNTs.^{7, 8, 19-22} Além disso, quando empregado na medicina, a presença de impurezas elementares pode trazer consequências gravíssimas ao paciente, devido aos efeitos tóxicos dos elementos presentes, podendo causar aumento do estresse oxidativo, danos nas membranas celulares e até induzir alterações do material genético (genotoxicidade) levando ao surgimento de doenças, dentre elas o câncer.⁸

Apesar do diversos relatos na literatura sobre a influência das impurezas elementares nas propriedades dos CNTs, o controle destas nem sempre é feito. Tendo em vista as diversas aplicações dos CNTs, é muito importante conhecer a concentração de impurezas elementares antes mesmo de empregá-los para alguma finalidade.

2.7 Determinação de impurezas elementares em grafite e nanotubos de carbono

As diversas aplicações atribuídas aos alótropos de carbono dependem muito do teor de impurezas elementares presentes nos materiais. Sendo assim, conhecer a concentração elementar é essencial para que não se tenha efeitos indesejados nas aplicações, garantindo a qualidade do produto e o desempenho esperado, principalmente quando utilizados para finalidades biomédicas. Portanto, para que seja possível conhecer a concentração das impurezas elementares na grafite e em CNTs, é necessário a utilização de métodos analíticos adequados, que permitam determinar concentrações elevadas (como no caso dos resíduos de catalisador de CNTs) ou até mesmo em níveis traço (em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou inferior) como no caso de elementos potencialmente tóxicos como Cd e Pb.

7. Thostenson, E.T., Ren, Z e Chou, T. W. 2001. 61, 1899-1912.

8. Raphey, V.R., *et al.*, Materials Science and Engineering: C, 2019, 616-630.

19. Jones, C.P., *et al.*, Langmuir, 2007, 9501-9504.

20. Banks, C.E., *A et al.*, Angewandte Chemie International Edition, 2006, 2533-2537.

21. Costa, P.M.F.J., K.S. Coleman, e Green, M.L.H. Nanotechnology, 2005, 512-517.

22. Bobenko, N.G., *et al.*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 11-16.

Entretanto, apesar da necessidade em se determinar impurezas elementares em grafite e CNTs, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura. Isso está relacionado, principalmente, as dificuldades envolvidas durante a etapa de preparo de amostras, tendo em vista que os alótropos de carbono são estáveis e muito resistentes a oxidação por ácidos concentrados comumente empregados na decomposição de amostras orgânicas. Para contornar este problema, muitos pesquisadores propõem o uso de técnicas de amostragem de sólidos para determinação elementar, evitando assim a etapa de preparo de amostras. Assim, serão tratadas a seguir as técnicas analíticas empregadas para determinação elementar em amostras de grafite e CNTs.

2.8 Determinação de impurezas elementares após o preparo de amostras

Apesar da possibilidade em se fazer a determinação elementar utilizando técnicas clássicas (como a volumetria, por exemplo), diversas técnicas instrumentais têm sido preferencialmente utilizadas para a determinação, principalmente devido aos baixos limites de detecção (LD) e a possibilidade de se realizar análises multi-elementares, dependendo da técnica empregada. Técnicas como a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou até mesmo a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), são comumente empregadas para determinação elementar. Entretanto, quando utilizadas de modo convencional, necessitam de uma etapa prévia de preparo de amostras.⁴⁷ Desta forma, as amostras precisam ser convertidas em uma solução adequada (geralmente aquosa), para que possa ser nebulizadas pelo sistema de introdução de amostras do equipamento e posteriormente introduzidas no atomizador para a determinação.^{47, 48}

Com a necessidade de se converter a amostra em uma solução aquosa adequada para a determinação por técnicas como F AAS, ICP-OES e ICP-MS, é importante que o método de preparo seja eficiente na decomposição da amostra ou na extração quantitativa dos analitos da matriz, para que no final, se obtenha uma solução límpida (sem particulados), contendo os analitos solubilizados. Sendo assim, uma das etapas mais importantes de um processo analítico de determinação é a etapa

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

48. Krug, F. J. e Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar. 2016, Brasil, EditSBQ

de preparo de amostras, tendo em vista que a maior parte dos erros sistemáticos estão associados a esta etapa e irão influenciar na precisão e exatidão dos resultados.⁴⁸

A escolha do método de preparo de amostra mais adequado deve ser feita considerando-se vários aspectos como a composição da matriz que será decomposta ou submetida a extração, os analitos que serão determinados (metais ou halogênios), a concentração dos analitos e a técnica analítica que será utilizada para a determinação.^{48, 49} Desta forma, quando se trabalha com amostras orgânicas, é comum se utilizar métodos analíticos que decomponham a matriz, sejam eles por via úmida ou via seca.⁴⁸ A utilização de métodos que resultem em elevada eficiência de digestão (baixa concentração de carbono dissolvido) é preferível, uma vez que minimizam uma série de problemas que podem ocorrer durante a etapa de determinação, principalmente quando se utilizam técnicas espectrométricas como ICP-OES e ICP-MS, as quais são muito susceptíveis a interferências por carbono dissolvido, ocasionando efeitos como supressão ou aumento de sinal analítico, bem como interferência espectral e até depósito na interface de espectrômetros de ICP-MS.^{47, 50-53}

Por outro lado, para amostras com matrizes difíceis de serem decompostas, os métodos de extração são comumente empregados. Desta forma, o objetivo é extrair quantitativamente os analitos da amostra para uma solução adequada para a determinação, sem necessariamente decompor a matriz.⁴⁸ Entretanto, durante a etapa de preparo de amostras, é possível que sejam extraídos compostos indesejados e o extrato apresente elevadas concentrações de componentes da matriz que podem não ser adequados para a determinação pelas técnicas mencionadas, necessitando de uma etapa de limpeza.

49. Bizzi, C.A., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 332-338.

50. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., e de Loos-Vollebregt, M.T.C., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 234-243.

51. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., e de Loos-Vollebregt, M.T.C., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 8-15.

52. Grindlay, G., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M., e Vanhaecke, F., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 42-49.

53. Agatemor, C.e Beauchemin, D. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 66-83.

2.9 Preparo de amostras por via seca e fusão

Na via seca, realizada em fornos do tipo mufla, a decomposição da amostra ocorre em cadinhos em elevada temperatura na presença de ar. Durante o aquecimento, a fração orgânica da amostra reage com o oxigênio do ar, levando à formação de CO_2 e H_2O , liberando os analitos. Após a decomposição, o resíduo é dissolvido em ácido para a recuperação dos analitos. Este método possibilita a decomposição de elevadas massas de amostra (1 g ou mais), sendo limitados principalmente pelo tamanho do cadinho. Entretanto, por ser um sistema de decomposição aberto, o método apresenta como desvantagens o risco de contaminação cruzada e possíveis perda de elementos voláteis.⁴⁸

Outro método clássico de preparo de amostras é a fusão. Este método é comumente empregado para amostras com matriz inorgânica, como silicatos ou óxidos, os quais não se dissolvem em ácidos minerais. Neste método, o uso de fundente, misturado a amostra é geralmente utilizado, sendo que, dentre os fundentes mais recomendados, se destacam o Na_2CO_3 (carbonato de sódio), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (tetraborato de sódio, conhecido como bórax), LiBO_2 (metaborato de lítio) e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (tetraborato de lítio).⁴⁸ Ao final do procedimento, o resíduo é solubilizado em água ou ácido diluído. Entretanto, apesar de ser um método eficiente de preparo de amostras inorgânicas, este método possui as mesmas desvantagens da decomposição via seca por forno tipo mufla. Além destes problemas, o uso de grandes quantidades de reagentes fundentes pode ser uma das principais fontes de contaminação, que pode causar um aumento no LD do método, além de dificultar a determinação por técnicas como F AAS, ICP-OES e ICP-MS devido ao elevado teor de metais alcalinos dissolvidos no digerido.⁴⁸

2.10 Métodos de combustão

Os métodos de combustão baseiam-se na combustão da fração orgânica da amostra, gerando CO_2 e H_2O como produtos da reação. Estes métodos são

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

48. Krug, F. J. e Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar. 2016, Brasil, EditSBQ.

comumente utilizados na decomposição de amostras orgânicas, mas há algumas aplicações recentes demonstrando a possibilidade da volatilização dos analitos de matrizes inorgânicas devido a combustão de algum reagente auxiliar, misturado a amostra. Dentre estes métodos, destacam-se a combustão em frasco de Schöniger, a bomba de combustão e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).⁴⁷

2.10.1 Combustão em frasco de Schöniger

O sistema de preparo de amostras por combustão em frasco de Schöniger foi proposto para a decomposição de amostras com matriz orgânica. Neste sistema, a amostra é envolta em papel filtro, presa em uma haste metálica fixada a tampa. Esta é inserida no frasco de Schöniger previamente purgado com O₂ (g), contendo solução absorvedora, de modo que a tampa vede o frasco. A ignição da amostra pode ser feita de forma elétrica, com o uso radiação eletromagnética focalizada ou de forma manual.⁵⁴ Por ser um sistema fechado de preparo de amostras, o risco de perda de analito é minimizado, sendo uma grande vantagem frente aos métodos de preparo de amostras por sistema aberto. Entretanto, o frasco de combustão possui algumas desvantagens com relação a etapa de recuperação dos analitos. Após a combustão da amostra e o resfriamento do sistema, é necessário agitá-lo manualmente, para que a solução absorvedora lave as paredes internas do frasco e os analitos sejam recuperados quantitativamente.⁵⁴ Outro aspecto negativo que pode ser mencionado é com relação a massa de amostra. Para que seja possível realizar a combustão de elevada massa de amostra, é necessário o uso de um frasco de combustão de grande volume, o que dificulta o manuseio durante a etapa de preparo.^{47, 54}

2.10.2 Bomba de combustão

O sistema de bomba de combustão consiste em um recipiente de aço similar a bomba calorimétrica, no qual as amostras são colocadas em uma haste e introduzidas no recipiente contendo solução absorvedora. O sistema é pressurizado com oxigênio e as amostras entram em ignição após uma centelha elétrica gerada pelos eletrodos.⁵⁴

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

54. Flores, E.M.M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 1051-1064.

Após a combustão, é necessário uma etapa de agitação manual do sistema para recuperação dos analitos na solução absorvedora. De modo geral, a decomposição de amostras orgânicas por este método é eficiente, podendo decompor massas de amostra superiores a quantidade decomposta no frasco de Schöniger devido à pressurização do sistema com O₂. Por ser um sistema fechado, riscos de perda de analito são minimizados ao se utilizar a bomba de combustão. Entretanto, este método apresenta algumas desvantagens como problema de contaminação do digerido com elementos metálicos que compõe a bomba de combustão e a baixa eficiência na etapa de limpeza.^{48, 54}

2.10.3 Combustão iniciada por micro-ondas

Dentre os métodos utilizados para o preparo de amostras por combustão, a MIC vem ganhando grande destaque em virtude das suas vantagens frente aos demais métodos de preparo de amostras citados.^{48, 55} Neste método, a amostra é alocada em um suporte de quartzo com o iniciador de combustão (geralmente 50 µL NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹) e introduzido no frasco contendo solução absorvedora.⁵⁴ Os frascos são fechados, presos ao rotor, pressurizados com O₂ e submetidos a radiação micro-ondas para que ocorra a queima da amostra e posterior refluxo da solução absorvedora para a recuperação dos analitos.^{27, 47} Por se tratar de um método de decomposição em sistema fechado, os riscos de contaminação cruzada ou perda de analitos voláteis é minimizado.⁵⁶ O uso de massas de amostra relativamente elevadas (geralmente 500 mg), associado a possibilidade de emprego de soluções absorvedoras diluídas para retenção dos analitos, possibilita atingir baixos LDs (na ordem de µg g⁻¹), viabilizando a determinação elementar em níveis traços.^{54, 56} A MIC tem sido empregada para decomposição de matrizes orgânicas de difícil decomposição como diesel,⁵⁷ petróleo,⁵⁸ poli-imida,⁵⁹ fluorpolímeros,⁶⁰ carvão⁶¹ e até

27. Cruz, S.M., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2015, 28-32.

34. Grinberg, P., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 89-94.47.

47. Flores, E. M. M., 2014, Amsterdam, Elsevier.

48. Krug, F.J.e Rocha, F.R.P., 2016, Brasil: Editora EditSBQ.

54. Flores, E.M.M., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 1051-1064.

56. Flores, E.M.M., *et al.*, *Analytical Chemistry*, 2004, 3525-3529.

57. Dalla Nora, F.M., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 408-414.

58. Pereira, L.S.F., *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 1822-1827.

59. Santos, R.F., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2019, 492-497.

60. Flores, E.M.M., *et al.*, *Analytical Chemistry*, 2013, 374-380.

61. Antes, F.G., *et al.*, *Talanta*, 2010, 364-369.

mesmo grafite²⁷ e CNTs³⁴. Este método de preparo de amostras viabiliza a determinação de metais e não metais pela simples modificação da solução absorvedora empregada. De modo geral, quando o objetivo é a determinação de elementos metálicos, o emprego de soluções absorvedoras ácidas é preferível, como HNO₃, HCl ou mistura destes ácidos. Entretanto, para a recuperação de halogênios, costuma-se empregar soluções alcalinas, como NH₄OH, ou até mesmo água.^{54, 55}

2.11 Decomposição de amostras por via úmida

A decomposição por via úmida emprega reagentes ácidos (como HNO₃, HCl ou H₂O₂, por exemplo), os quais reagem com a amostra liberando os analitos na solução absorvedora adequada para a determinação por técnicas espectrométricas, como F AAS, ICP-OES e ICP-MS.^{48, 62} Geralmente, estas reações de decomposição são feitas em temperaturas elevadas para acelerar a oxidação da matéria orgânica e levar a formação de CO₂ e H₂O.^{62, 63} Estas decomposições podem ser feitas em sistema aberto ou fechado, sendo que os sistemas fechados são preferíveis por uma série de vantagens como menor risco de perda de analitos por volatilização ou contaminação cruzada.^{48, 64} Além disto, alguns dos sistemas fechados de micro-ondas comercialmente disponíveis permitem trabalhar em elevada temperatura e pressão (300 °C e 199 bar, por exemplo).⁶⁵ Desta forma, o ponto de ebulição dos ácidos empregados para a decomposição se altera, permitindo que a temperatura do meio reacional seja superior a temperatura atingida no ponto de ebulição destes mesmos reagentes a pressão atmosférica.^{63, 64} Assim, as decomposições ocorrem de maneira mais eficiente e o teor de carbono dissolvido tende a ser menor, quando comparado a decomposições em sistemas abertos.⁴⁸

Apesar do aquecimento condutivo (convencional) ainda ser amplamente difundido em sistemas de decomposição por via úmida, atualmente, a utilização do aquecimento com radiação micro-ondas tem sido uma alternativa muito eficiente nos

48. Krug, F.J. e Rocha, F.R.P., 2016, Brasil: Editora EditSBQ.

54. Flores, E.M.M., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 1051-1064.

56. Flores, E.M.M., *et al.*, Analytical Chemistry, 2004, 3525-3529.

62. Araújo, G.C.L., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 2121-2132.

63. Mitra, M., Sample preparation techniques in analytical chemistry. 2004, Nova Jersey, Wiley.

64. Arruda, M.A.Z., Trends in Sample Preparation. 2007, Nova Iorque, Nova Science.

65. Muller, C.C., *et al*, Microchemical Journal, 2014, 255-260.

métodos de preparo de amostras.⁴⁷ A radiação eletromagnética na faixa das micro-ondas (entre 300 e 300 000 MHz) é uma radiação não ionizante, capaz de promover fenômenos como a rotação de dipolo e a migração iônica, os quais são responsáveis pelo aquecimento da solução.^{47, 48, 64} Como o aquecimento ocorre *in situ*, o uso das micro-ondas acelera o aquecimento da solução e, por consequência, a reação de decomposição ocorre em menos tempo, quando comparado ao aquecimento convencional.⁴⁷ Neste sentido, diversos fornos de micro-ondas comerciais foram desenvolvidos, para serem utilizados como sistemas de decomposição de amostra, atingindo temperaturas e pressões elevadas, garantindo uma elevada eficiência de digestão e um baixo teor de carbono dissolvido no digerido.^{47, 48}

2.12 Técnicas de determinação elementar por espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica baseia-se na interação da radiação eletromagnética com os átomos gasosos no estado fundamental, sendo que a faixa de comprimentos de onda utilizados está entre a região do ultravioleta (entre 180 e 380 nm) e visível (entre 380 e 800 nm).⁶⁶ Durante a etapa de determinação, os analitos são submetidos ao aquecimento em um atomizador (chama ou forno de grafite) para que sejam vaporizados e atomizados em fase gasosa e assim possam absorver a radiação eletromagnética, que irá promover a respectiva transição eletrônica.⁶⁷ Tendo em vista que as transições eletrônicas são quantizadas, cada elemento absorve um comprimento de onda específico, que corresponde exatamente a energia necessária para que aconteça o salto quântico. Desta forma, é possível diferenciar e quantificar cada elemento pelo comprimento de onda e a intensidade da sua absorção neste mesmo comprimento de onda.⁶⁶

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

48. Krug, F.J.e Rocha, F.R.P., 2016, Brasil: Editora EditSBQ.

64. Arruda, M.A.Z., Trends in Sample Preparation. 2007, Nova Iorque, Nova Science.

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha: Wiley.

67. High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry, 2005, Alemanha, Wiley.

2.12.1 A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) é uma técnica analítica amplamente difundida, sendo aplicada para diversos tipos de amostras e analitos.⁶⁸ Esta técnica tem um grande diferencial quando comparada com outras técnicas analíticas, como F AAS, ICP-OES e ICP-MS, que é a possibilidade da introdução das amostras no atomizador na forma líquida (digeridas ou não), como suspensão ou até mesmo sólida. Durante o processo de determinação, geralmente, o aquecimento é feito empregando as seguintes etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza, sendo que a etapa de pirólise é de extrema importância, sendo fundamental para a determinação dos analitos.⁶⁷ Nesta etapa, a amostra é aquecida para que seja eliminada a matriz, minimizado assim a sua interferência durante a etapa de determinação que ocorre na atomização.⁶⁶

Dentre as principais vantagens da GFAAS, destaca-se a elevada sensibilidade, devido ao confinamento da nuvem atômica em um pequeno volume (tubo de grafite) por onde o feixe óptico passa através. Além disto, a possibilidade de se introduzir amostras diretas evita a necessidade de decomposição da amostra, reduzindo assim os valores de branco e, por consequência, diminui os valores de LDs, que geralmente estão na ordem de ng g^{-1} .⁶⁹

2.12.2 A espectrometria de absorção atômica com chama

O espectrômetro de absorção atômica com chama utiliza um sistema de nebulização por efeito Venturi, para aspirar a amostra, geralmente líquida, e conduzir o vapor gerado na câmara de nebulização até a saída do queimador, juntamente com os gases que compõe a chama.⁷⁰ A amostra ao entrar na região da chama sofre processo de dessolvatação térmica (evaporação do solvente), liberando os analitos que absorvem energia térmica da chama e são atomizados em fase gasosa.^{66, 71} A chama empregada nos espectrômetros é comumente composta por uma mistura de

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

67. High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry, 2005, Alemanha, Wiley.

68. Resano, M., Aramendía, M., e Belarra, M.A., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 2229-2250.

69. Resano, M. e García-Ruiz, E., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 323-330.

70. Slavin, W., Analytical Chemistry. 1994, 87-90.

71. Lagalante, A.F., Applied Spectroscopy Reviews, 2004, 173-189.

ar comprimido (oxidante) e acetileno (C_2H_2 , combustível), que pode atingir temperaturas de até 2300 °C. Entretanto, em algumas situações a chama utilizada pode ser composta por uma mistura entre acetileno e óxido nítrico (N_2O , oxidante), que pode atingir temperatura de até 3000 °C.⁶⁷

O queimador utilizado em um espectrômetro de F AAS pode ser de 100 mm, utilizado para a chama composta por ar/acetileno ou de 50 mm, utilizado para uma chama composta por acetileno/óxido nítrico. A composição da chama é escolhida de acordo com a dificuldade de atomização do analito. Para analitos fáceis de serem atomizados, temperaturas mais baixas podem ser empregadas (chama ar/acetileno), enquanto para analitos que tendem a formar compostos refratários (difíceis de serem atomizados) é necessária uma quantidade maior de energia térmica, sendo recomendado o uso da chama mais quente, como a chama composta por acetileno/óxido nítrico.⁶⁶

A F AAS é uma técnica amplamente difundida dado ao baixo custo de manutenção e a simplicidade de operação do espectrômetro.⁷² Entretanto, esta técnica apresenta como principais limitações os altos valores de LDs, a baixa sensibilidade da técnica, além da dificuldade de análise direta de amostras sólidas, de forma convencional.⁷³

2.13 A análise de amostras sólidas por técnicas de AAS

Dentre as técnicas de AAS, a análise de amostras sólidas é comumente feita pela técnica de GFAAS. De modo geral, ao se utilizar este recurso, evita-se a etapa de decomposição de amostras, reduzindo assim o consumo de reagentes químicos (como por exemplo, HNO_3 , HCl , dentre outros) e o tempo total da análise e, por consequência, minimiza os riscos de contaminação e perda de analito.^{67, 74, 75}

Entretanto, a análise de amostras sólidas por AAS, não ficou restrita a técnica de GFAAS. Desde o início do desenvolvimento da técnica de F AAS, surgiram diversos

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

67. Welz, B., High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry, 2005,

72. Welz, B., *et al.*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014, 799-821.

73. Wu, P., *et al.*, Applied Spectroscopy Reviews, 2009, 411-437.

74. Soares, B.M., *et al.*, Talanta, 2016, 454-460.

75. Santos, R.F., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 42-48.

76. Henn, A.S., *et al.*, Microchemical Journal, 2019, 463-468.

77. Langmyhr, F.J., Analyst, 1979, 993-1016.

trabalhos relacionados a introdução de amostras sólidas ou diretas no espectrômetro de diferentes modos. Apesar de não ser convencional, a amostragem de sólidos por F AAS tem sido feita na forma de suspensões ou através da introdução direta sobre a chama empregando algum dispositivo externo.^{66, 76, 77}

2.13.1 A análise direta de sólidos por suspensão utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama

Na amostragem de sólidos por suspensão, o sólido finamente moído é misturado em uma solução, aquosa ou orgânica, de forma que a amostra fique suspensa em solução e possa ser aspirada pelo nebulizador de forma convencional.⁷⁸⁻⁸² Apesar das vantagens relacionadas à determinação elementar pela introdução de amostra sólida, este tipo de metodologia possui diversos problemas difíceis de serem solucionados. Um dos principais problemas mencionados pelos autores está relacionado ao efeito que o tamanho das partículas causam na eficiência do transporte do nebulizador até a chama.^{78, 80, 83} Desta forma, quanto menor o tamanho de partícula, melhor a eficiência de transporte através do nebulizador. Por outro lado, partículas muito grandes não são carregadas eficientemente até a chama e acabam ficando presas no sistema de nebulização.

Trabalhos disponíveis na literatura demonstram que a eficiência de transporte dos analitos presentes em um sólido suspenso é inferior, a eficiência de transporte de amostras líquidas. Durante a determinação de Cr, Cu, Fe, Mg e Pb, Taylor *et al.*⁸³ demonstraram que as partículas suspensas em óleo lubrificante afetavam a transporte dos analitos até a chama. Os autores concluíram que a eficiência de transporte dos analitos do óleo lubrificante foi entre 2,8 e 4,0 vezes inferior ao transporte dos analitos dissolvidos em padrões líquidos. Em outro trabalho, Willis, J.⁸¹ avaliou a eficiência de transporte dos analitos Cu, Co, Mn, Ni, Pb e Zn presentes em mineral suspenso em água e demonstrou que as amostras tiveram eficiência de transporte entre 2,3 e 2,8 vezes inferior a eficiência de transporte dos analitos em solução padrão (solução

78. Gilbert, P.T., *Analytical Chemistry*, 1962, 1025-1026.

79. O'Reilly, J.E. e Hale, M.A., *Analytical Letters*, 1977, 1095-1104.

80. Alves, F.L., *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, 365-370.

81. Willis, J.B., *Analytical Chemistry*, 1975, 1752-1758.

82. Fuller, C.W., *Analyst*, 1976, 961-965.

83. Taylor, J.H., Bartels, T.T., e Crump, N.L., *Analytical chemistry*, 1971, 1780-1784.

aquosa). Conforme os autores dos trabalhos mencionados, a eficiência de transporte diminui com o aumento do tamanho das partículas, devido a aumento da massa das gotas formadas durante o processo de nebulização, fazendo com que coalescessem mais facilmente e assim, diminuindo a quantidade de amostra suspensa que passava através do nebulizador.^{81, 83}

Além dos problemas relacionados à eficiência de transporte, existem outras dificuldades com relação ao uso de suspensões por F AAS. Dentre elas podem ser citados, entupimento do capilar de aspiração devido ao tamanho das partículas, a dificuldade da escolha do meio para o preparo da suspensão estáveis, a dificuldade na escolha do padrão mais adequado para a calibração do espectrômetro e a possível interferência não espectral ocasionada pela passagem de partículas grandes em frente ao feixe óptico.^{78, 81} Frente a estes problemas, a introdução de amostras sólidas ou diretas utilizando algum dispositivo externo tem sido empregado como forma de solucionar estes problemas e ainda viabilizar o uso do F AAS como técnica de determinação.

2.13.2 A análise direta e a amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama empregando sistemas alternativos de introdução de amostra

A introdução de amostras diretas ou sólidas em espectrômetros de absorção atômica com chama empregando sistemas alternativos, tem sido utilizada desde início do desenvolvimento da técnica de F AAS até o presente momento, como forma de contornar os problemas associados a introdução de amostras na forma de suspensão.^{76, 84, 85} Diversos relatos na literatura abordam o desenvolvimento e aplicação de diferentes sistemas de introdução de amostras diretas ou sólidas em espectrômetros de F AAS (Tabela 1). Dentre os trabalhos mencionados, o sistema desenvolvido por Delves foi um dos que ganhou maior notoriedade devido simplicidade e ao baixo LD obtido.⁸⁵ Neste trabalho, foi realizado a determinação de Pb em amostra de sangue, previamente oxidada com H₂O₂ em um cadinho metálico, o qual era posteriormente introduzida na chama e o analito era conduzido a um tubo

76. Henn, A.S., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2019, 463-468.

78. Gilbert, P.T., *Analytical Chemistry*, 1962, 1025-1026.

81. Willis, J.B., *Analytical Chemistry*, 1975, 1752-1758.

84. Bizzi, C.A., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2010, 64-70.

85. Delves, H.T., *Analyst*, 1970, 431-438.

metálico sobre a chama (*atom trap*) onde ocorriam os fenômenos de atomização e posteriormente absorção atômica da radiação eletromagnética que passava através do tubo atomizador.

É importante destacar que existem sistemas com princípios completamente diferente de introdução de amostra direta ou sólida. Alguns sistemas fazem uso da introdução de amostra diretamente na chama (como o sistema desenvolvido por Delves⁸⁵), enquanto alguns sistemas mais sofisticados fazem uso de lâmpadas dicróicas⁸⁶, lasers⁸⁷, fornos de aquecimento eletrotérmico⁸⁸ ou até sistema de micro-ondas empregando o princípio da MIC para a combustão da amostra para vaporização dos analitos⁸⁹ (Tabela 1). Entretanto, apesar das diferenças, a sensibilidade dos sistemas é, em geral, maior que a sensibilidade do F AAS quando utilizado de forma convencional e, o LD costuma ser inferior ao obtido na determinação de amostras líquidas.

85. Delves, H.T., *Analyst*, 1970, 431-438.

86. C. Campos, R., J. Curtius, A., e Berndt, H., *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 1990, 66-71.

87. Kántor, T., *et al.*, *Talanta*, 1976, 585-586.

88. Kanipayor, R., *Analytica Chimica Acta*, 1985, 39-49.

89. Barin, J.S., *et al.*, *Analytical chemistry*, 2008, 9369-74.

Tabela 1. Trabalhos disponíveis na literatura sobre amostragem direta ou introdução de amostra sólida e espectrometria de absorção atômica com chama.

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|---------------------|----------|--|------|------------|
| Sangue | Pb | As amostras de sangue foram adicionadas em um cadinho de níquel contendo H ₂ O ₂ para oxidar parcialmente a matriz. Em seguida o cadinho foi inserido na chama do espectrômetro e o analito foi volatilizado para um tubo metálico (<i>atom trap</i>) previamente posicionado sobre a chama, utilizado para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita pela adição de Pb em amostra de sangue, livre de analito. Para cada análise foi utilizado cerca de 10 µL de sangue e o LD do método foi de 1,19 µg por 100 mL (0,119 µg/L). | 1970 | 85 |
| Catalisadores em pó | Pd | Neste trabalho, a amostra em pó foi introduzida junto com os gases da chama pelo nebulizador, sendo conduzida até a saída do queimador onde entrava em contato com a chama. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A curva de calibração para Pd foi feita com o uso de padrões sintéticos os quais foram preparados pela adição de analito sobre carvão ativado ou alumina. Para cada análise foi utilizado cerca de 10 mg de amostra e o LD do método não foi estimado pelos autores. | 1970 | 90 |
| Minerais | Rb | As amostras em pó eram impregnadas com NaCl em uma haste metálica e introduzida diretamente na chama, próximo ao feixe óptico. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade e a calibração foi feita com a utilização de padrão sólido de concentração conhecida (CRM). Para cada análise foi utilizado 300 mg de amostra e o LD do método foi de 10 µg g ⁻¹ . | 1971 | 91 |

(continuação: parte 2 de 8)

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|-------------------------------------|---------------------|--|------|------------|
| Minerais | Pb | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 91. A calibração foi feita com a utilização do mineral diorito (padrão sólido) de concentração conhecida. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A massa de amostra analisada variou entre 45 e 75 mg e o LD do método foi de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 1974 | 92 |
| Liga de níquel, gelatina e minerais | Cd, Cu, Na, Fe e Zn | Um vaporizador a laser (Nd) foi hifenado ao espectrômetro de FAAS. O vapor gerado era direcionado pela câmara de nebulização do espectrômetro e os analitos conduzidos até a saída do queimador. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita com solução aquosa (0,2 μL) adicionada sobre uma placa fotográfica. A massa de amostra analisada não foi mencionada pelos autores. O LD absoluto do método variou entre 0,4 e 20 ng. | 1976 | 87 |
| Sangue | Cd | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 85. A calibração foi feita com padrões de Cd adicionados ao cadinho frio e subsequentemente introduzidos no sistema para obtenção do sinal analítico. Para as análises, 10 μL de sangue foram inseridos no sistema o qual fez uso do <i>atom trap</i> . O LD não foi estimado pelo autor. | 1977 | 93 |

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|---|--------------------------------|--|------|------------|
| Peças de dispositivos eletrônicos de cobre | Cd, Pb e Zn | Um vaporizador baseado em um arco elétrico foi desenvolvido. O vapor gerado era recolhido em uma câmara de vidro e direcionada para a câmara de nebulização do espectrômetro. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração para Cd e Pb foi feita utilizando padrão sintético, preparado com solução padrão adicionada sobre a grafite em pó, de elevada pureza. Para a calibração de Zn, foi necessário fazer a calibração com um sólido padrão com concentração conhecida (CRM). A massa de amostra variou entre 5 e 60 mg de amostra e os LDs variaram entre 0,08 e 0,11 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 1978 | 94 |
| CRMs: fígado bovino (SEM 1577), folha de tomateiro (SEM 1573), espinafre (SEM 1570), tecido de ostra (SEM 1566); cinzas de carvão (SEM 1633a), sedimento de rio (SEM 1645) e rocha fosfatada (SEM 120b) | As, Cd, Co, Cu, Hg, Pb, Sb, Se | Neste sistema, um vaporizador eletrotérmico de grafite hifenado ao espectrômetro de F AAS foi utilizado. As amostras foram inseridas no vaporizador e aquecidas em etapas similares as de um espectrômetro de GFAAS convencional (secagem, pirólise, vaporização e limpeza), exceto pela substituição da etapa de atomização por uma etapa de vaporização dos analitos. Os analitos eram conduzidos até o nebulizador do espectrômetro de FAAS e eram atomizados na chama. Neste sistema foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita de três formas diferentes: solução padrão, adição de padrão e com padrão sólido. Entretanto, a calibração com solução padrão foi eficiente apenas para a determinação de Cd em amostra de tecido de ostra e Cu em amostra de sedimento e em cinza de carvão. A calibração por adição de γ Y66yjm foi necessária para a determinação de Cd e Pb em fígado bovino enquanto, para as demais amostras, apenas a calibração com CRM foi possível. A massa de amostra variou entre 1 e 200 mg e os valores de LDs absolutos variaram entre 4 e 1240 pg. | 1985 | 88 |

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|---|-----------------------------|--|------|------------|
| CRMs: folhas de pomar (NIST 1571), folhas de pinheiro (NIST 1575), folhas de tomate (NIST 1573), espinafre (NIST 1570), tecido de ostra (NIST 1566); amostras: tecido de peixe e celulose | Cd, Cu, Pb e Zn | As amostras foram alocadas em uma plataforma de grafite e introduzidas em um tubo de combustão de quartzo. A combustão era iniciada por radiação infravermelho proveniente de lâmpadas dicróicas e os gases da queima eram conduzidos até a chama através da câmara de nebulização. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada. A massa das amostras variou entre 0,1 e 10 mg e os valores de LDs absolutos variaram entre 0,3 e 16,2 ng. | 1990 | 86 |
| CRMs: folhas de pomar (NIST 1571), folhas de pinheiro (NIST 1575); folhas de tomateiro (NIST 1573), fígado bovino (NIST 1577); folhas de espinafre (NIST 1570) e tecido de ostra (NIST 1566); amostras: tecido de peixe, leite em pó, celulose, tabaco e lodo | Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Tl e Zn | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 86. Neste novo sistema, os gases da combustão eram conduzidos até um tubo em formato "T" (<i>atom trap</i>) que estava sobre a chama. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada. A massa das amostras variou entre 0,1 e 2 mg e os valores de LDs não foram mencionados pelos autores. | 1990 | 95 |

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|---|----------|--|------|------------|
| Sais de Cd (CdCl ₂ , Cd(NO ₃) ₂ , CdCO ₃ e CdSO ₄) | Cd | Um dispositivo de aquecimento eletrotérmico foi hifenado a um nebulizador de um espectrômetro de F AAS. As amostras eram introduzidas no vaporizador eletrotérmico e os gases gerados na vaporização foram conduzidos até o nebulizador do espectrômetro. Não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. Neste trabalho, foram apresentados apenas os resultados referente ao desenvolvimento do sistema, sendo feito apenas a avaliação da volatilização dos analitos dos sais de Cd e da solução padrão sem a calibração do espectrômetro. | 1995 | 96 |
| Sedimento de rio | Hg | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 95, porém, com algumas modificações. Neste novo sistema, ao invés dos gases da queima serem enviados diretamente para o tubo em formato "T" que estava na chama, o Hg era aprisionado em um amalgamador para pré-concentrar o analito e evitar interferências espectrais produzidas pelos gases da queima. Em seguida, o analito era desorvido termicamente e enviado para o atomizador. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada. Para as análises, foi utilizado entre 2 e 60 mg de amostra e o LD absoluto foi de 0,26 ng. | 1997 | 97 |
| CRM: Sedimento de rio (NIST 2704) | Pb | As amostras eram inseridas na forma de suspensão em um tubo cilíndrico de grafite (<i>atom trap</i>), o qual era posteriormente introduzido na chama, de modo que o feixe óptico passasse através do tubo. A calibração foi feita utilizando solução aquosa (10 µL de padrão) adicionado dentro do tubo de grafite frio. Para as análises, foi utilizado 0,3 g de amostra e o LD não foi mencionado pelos autores. | 1998 | 98 |

(continuação: parte 6 de 8)

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|--|----------------------------|--|------|------------|
| Soluções aquosas e sangue | Cd, Cu, Li, K, Na, Mn e Pb | Foi desenvolvido um vaporizador eletrotérmico, hifenado a um espectrômetro de FAAS, sem o uso de <i>atom trap</i> . Apesar da investigação do comportamento de diversos elementos utilizando o sistema proposto, os autores apenas quantificaram Pb em amostra de sangue. A calibração foi feita com a adição de solução aquosa em sangue livre do analito. Para as análises, 10 µL de amostra foram utilizados e os valores de LDs absolutos variaram entre 0,0097 e 0,274 ng. | 1998 | 99 |
| Fígado bovino | Cu | As amostras foram pesadas em um recipiente plástico e conectado a um dispositivo de quartzo. Ao se introduzir um fluxo de ar, a amostra em pó era carregada até o final de um tubo de quartzo aberto a qual ficava posicionada sobre a chama. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada. Para as análises, a massa de amostra variou entre 0,05 e 0,5 mg e o LD foi de 16 µg g ⁻¹ . | 2001 | 100 |
| Rim de porco (BCR 186), tecido de ostra (NIST 1566a), músculo de peixe (DOLT-2) e fígado de lagosta (TORT-2) | Cd | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 100. Não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada. Para as análises foi utilizado entre 0,05 e 2 mg de amostra e o LD foi de 0,27 µg g ⁻¹ . | 2002 | 101 |

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|--|----------|---|------|------------|
| Sedimento | Cd | Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 100 (sem <i>atom trap</i>). As amostras (1 mg) foram carregadas até a cela de quartzo para que ocorresse a atomização e absorção atômica do Cd na chama. O LD obtido foi de 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 2003 | 102 |
| Solo de formigueiro | Au | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 100 (sem <i>atom trap</i>). A calibração foi feita utilizando a adição de Au em amostra de solo, livre do analito. Para as análises, 0,5 mg de amostra foi utilizado e o LD do método foi de 0,48 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 2005 | 103 |
| CRMs: músculo de peixe (DOLT-2), heptatopâncreas de lagosta (TORT-2) e fígado bovino (NIST 1577b); amostras: fígado de galinha e fígado bovino | Cd | As amostras (entre 0,5 e 7 mg), foram acondicionadas em invólucros de papel e introduzidas em um tubo de quartzo, e conduzidas até a região da chama com o auxílio de um pistão móvel para que ocorresse a combustão da matriz orgânica e os analitos fossem volatilizados e atomizados. Neste sistema não foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. A calibração foi feita utilizando CRM de matriz similar a amostra analisada e o LD obtido foi de 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 2005 | 104 |
| CRMs: Planta aquática (IRMM BCR 60), folhas de oliveira (IRMM BCR 62), folhas de tabaco (ICHTJ-cta-OTL-1); amostras: erva mate | Cd e Pb | Um forno de micro-ondas caseiro foi adaptado para combustão de amostras sólidas dentro de um dispositivo de vidro, empregando o princípio da MIC. Os vapores gerados na queima foram conduzidos por um tubo de quartzo até um tubo metálico posicionado sobre a chama (<i>atom trap</i>). O LD foi de 0,06 e 0,13 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Cd e Pb respectivamente. | 2008 | 89 |

(continuação: parte 8 de 8)

| Amostra | Analitos | Breve descrição sobre o trabalho | Ano | Referência |
|-------------------|----------|--|------|------------|
| Sangue | Cd | Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um sistema similar ao descrito na referência 89. Para a calibração, Cd foi adicionado sobre o papel filtro, utilizado como auxiliar de combustão. Neste trabalho foi utilizado <i>atom trap</i> para aumentar a sensibilidade. Foi possível a combustão de até 56 mg de amostra de sangue e o LD do método foi de 0,018 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 2010 | 105 |
| Coque de petróleo | Mn e Ni | O sistema utilizado é similar ao da referência 104. Entretanto, foram feitas modificações na extremidade do tubo atomizador, sendo posicionado um tubo perpendicular, em "T" (<i>atom trap</i>). Os gases da queima eram conduzidos para o tubo atomizador. A calibração foi feita pela adição dos analitos sobre a grafite de alta pureza prensada na forma de comprimido. Para as análises, foi utilizado até 62 mg de amostra e os LDs obtidos foram de 0,6 e 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Mn e Ni, respectivamente. | 2010 | 84 |
| Polímeros | Hg | Um forno de micro-ondas foi adaptado para realizar a combustão das amostras de forma similar a MIC. Os gases foram conduzidos por um tubo de quartzo até um tubo metálico (<i>atom trap</i>) previamente posicionado sobre a chama. A calibração foi feita pela adição de solução padrão sobre o comprimido de celulose prensado na forma de comprimido. Para as determinações foi utilizado entre 1,5 e 30 mg de amostra e o LD obtido foi de 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$. | 2019 | 76 |

A utilização do *atom trap* nos espectrômetros de F AAS tem a função de confinar os átomos em uma região menor da chama, aumentando assim a densidade atômica por onde passa o feixe óptico.¹⁰⁶ Tem sido utilizado nos espectrômetros para a introdução de amostras líquidas através do nebulizador de forma convencional ou por um capilar externo (*thermospray* ou *beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry*) e também para a introdução de amostras sólidas através do uso de dispositivos externos.^{76, 106-109} Um dos primeiros relatos do emprego do *atom trap* foi feito por Robinson em 1962.¹¹⁰ Neste trabalho, o autor empregou um tubo de quartzo sobre a chama para confinar os átomos de Pt que saíam pelo atomizador de Beckman, aumentando em cerca de 10 vezes a sensibilidade para amostras líquidas introduzidas no espectrômetro de forma convencional.¹¹⁰ Baseado neste trabalho, diversos pesquisadores tem feito o uso o *atom trap* nas determinações de analitos em amostras líquidas, sendo empregado para aumentar a sensibilidade de elementos como Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Zn dentre outros.^{106-108, 111}

Devido ao aumento na sensibilidade, o emprego do *atom trap* também tem sido feito em alguns sistemas desenvolvidos para a amostragem de sólidos por F AAS, com o objetivo de associar as vantagens relacionadas a amostragem de sólidos com as do *atom trap*. Os dispositivos utilizados são geralmente confeccionados em quartzo, Ni ou com alguma liga metálica de Ni/Cr (como a liga Inconel 600, constituída por 72% Ni, 15% Cr, 8% Fe, 0,5% Cu e 0,3% Ti).^{76, 84, 95} Entretanto, é importante destacar que nem todos os trabalhos com amostragem de sólidos empregando F AAS, fazem o uso do *atom trap*.

2.14 Preparo de amostras para a introdução de sólidos em F AAS

Normalmente, para a determinação elementar empregando a espectrometria de absorção atômica com chama e amostragem de sólidos (SS-FF AAS), assim como

-
76. Henn, A.S., *et al.*, Microchemical Journal, 2019, 463-468.
84. Bizzi, C.A., *et al.*, Microchemical Journal, 2010, 64-70.
95. Campos, R.C., Curtius, A.J., e Berndt, H., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1990, 669-673.
106. Matusiewicz, H., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, 52, 1711-1736.
107. Uslu, H., *et al.*, Microchemical Journal, 2018, 137, 155-159.
108. Şahin, İ., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 147, 9-12.
109. Gáspár, A. e Berndt, H., Analytical Chemistry, 2000, 72, 240-246.
110. Robinson, J.W., Analytica Chimica Acta, 1962, 27, 465-469.
111. Kiliñç, E., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 73, 84-88.

para outras técnicas de amostragem de sólidos, pode ser necessário alguma etapa prévia de preparo de amostras, que são baseadas em processos físicos, para viabilizar a introdução da amostra no sistema e se obter resultados confiáveis. Dentre as etapas mais utilizadas, se destacam a secagem, moagem e prensagem da amostra.^{77, 112}

A secagem é comumente empregada para amostras que contenham teor de umidade variável e deve ser feita até a amostra ter massa constante, sendo que esta etapa pode ser feita utilizando uma estufa, dessecador ou liofilizador. A secagem em estufa é um procedimento mais rápido, quando comparado aos demais e precisa ser feita em temperatura de 105 °C ou inferior, para evitar perda de analito por volatilização ou a decomposição parcial da amostra.^{48, 77, 112} Por outro lado, apesar da secagem em dessecador ou liofilizador serem procedimentos morosos, o risco de decomposição da amostra ou perda de analitos voláteis é minimizado, uma vez que a temperatura de secagem é baixa. A secagem em dessecador é feita geralmente em temperatura ambiente, na presença de um material dessecante, enquanto a secagem em liofilizador é feita em temperatura inferior a zero graus, sob vácuo.⁴⁸

A utilização de uma etapa de moagem pode ser necessária para reduzir o tamanho da amostra ou para aumentar a homogeneidade.^{112, 113} Diversas formas de moagem podem ser realizadas, dependendo da dureza da amostra, bem como dos analitos os quais serão determinados.¹¹² Dentre os métodos mais utilizados de moagem, destacam-se a moagem com gral e pistilo, com moinho de facas, moinho de bolas e moinho criogênico.

A moagem de amostras em gral e pistilo ou por moinho de facas é recomendada para amostras com grau de dureza baixo na escala de Mohs.⁴⁸ Por outro lado, para amostras mais duras, a moagem em moinho de bolas ou moinho criogênico são empregadas. Estes moinhos possuem uma eficiência de moagem superior, sendo que, de modo geral, o tamanho de partícula de amostras obtido após o processo de moagem é inferior, quando comparado a outras técnicas de moagem. Em situações na qual há risco de perda de analitos voláteis, a moagem criogênica é recomendada, uma vez que este procedimento geralmente é feito empregando N₂ (-

48. Krug, F.J. e Rocha, F.R.P., 2016, Brasil, EditSBQ.

77. Langmyhr, F.J., *Analyst*, 1979, 104, 993-1016.

112. Kurfürst, U., 1998, Alemanha, Springer.

113. Kurfürst, U., *et al.*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1990, 337, 248-252.

196 °C) ou Ar líquido (-186 °C).⁴⁸ Entretanto, é importante destacar que, durante a etapa de moagem, possíveis contaminações provenientes do material utilizado para o procedimento podem ocorrer na amostra, como os metais que compõem as lâminas do moinho de facas, esferas do moinho de bolas ou a barra metálica do moinho criogênico. Desta forma, deve se evitar o uso de materiais para moagem que contenham em sua composição, os mesmos elementos os quais serão determinados na amostra. ⁴⁸

A forma de introdução da amostra sólida pode variar entre os sistemas de SS-FF AAS. Existem trabalhos que fazem a introdução de amostras no sistema diretamente na forma de pó, enquanto outros autores trabalham confeccionando pequenos invólucros de papel contendo a amostra em pó e até mesmo convertendo a amostra em pequenos comprimidos.^{84, 92, 104} Evidentemente que, durante o desenvolvimento do sistema, a forma de introdução de amostras deve ser projetada, de modo a viabilizar a introdução de quantidades apreciáveis de amostras, de forma mais simples possível, para reduzir o LD e permitir a determinação em baixas concentrações.

2.15 A calibração do espectrômetro para determinação elementar por SS-FF AAS

Por não ser uma técnica de determinação absoluta, a etapa de calibração de espectrômetros para amostragem de sólidos por SS-FF AAS sempre foi um desafio analítico para qualquer sistema utilizado. Sendo assim, para que sejam obtidos resultados exatos, o padrão utilizado para calibração deve ter comportamento similar ao das amostras.^{48, 112}

A utilização de soluções aquosas para calibração não é usual para técnicas de amostragem direta ou amostragem de sólidos, exceto para GFAAS.^{68, 69} Devido a existência de uma etapa de pirólise, parte da matriz (ou toda ela, dependendo da amostra) é eliminada e os seus efeitos são minimizados durante a determinação.⁶⁶

48. Krug, F.J. e Rocha, F.R.P., 2016, Brasil, EditSBQ.

68. Resano, M., Aramendía, M., e Belarra, M.A., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 2229-2250.

69. Resano, M. e García-Ruiz, E., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 323-330.

84. Bizzi, C.A., *et al.*, Microchemical Journal, 2010, 96, 64-70.

92. Govindaraju, K., Meville, G., e Chouard, C., Analytical Chemistry, 1974. 46, 1672-1675.

104. Costa, A.B., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60, 583-588.

112. Kurfürst, U., 1998, Alemanha, Springer.

Entretanto, esta etapa geralmente não existe quando se utiliza a SS-FF AAS. Desta forma, o uso de soluções aquosas para calibração geralmente apresenta comportamento diferente quando comparado as amostras sólidas, inviabilizando o seu uso para a calibração. Entretanto, apesar deste problema, existem alguns trabalhos na literatura que demonstraram a possibilidade da calibração do espectrômetro com solução aquosa (sem simular a matriz) para determinação elementar utilizando sistemas alternativos de introdução de amostras direta ou sólidas, conforme se pode observar na Tabela 1.^{87, 89, 93, 98, 105} Devido aos problemas de calibração utilizando solução aquosa para a calibração, as alternativas mais comuns de calibração para sistemas de SS-FF AAS são o uso de padrões que simulem a matriz ou CRM para a calibração.^{88, 96}

O uso de CRMs tem sido uma das principais formas para a calibração do espectrômetros para determinação de amostras diretas ou sólidas, conforme pode ser observado na Tabela 1. A maioria dos autores utilizaram CRM de matriz similar a amostra para a calibração devido à similaridade de comportamento durante o procedimento de determinação. Além do uso de CRMs, a simulação de matriz também tem sido amplamente empregada. Nesta situação, uma amostra, livre dos analitos (concentração inferior ao LD do método) é geralmente utilizada e uma quantidade conhecida de analito é adicionada a matriz. Desta forma, o padrão sólido preparado pode ser introduzido no sistema e para a calibração, desde que tenha comportamento similar a amostra, viabilize a determinação de amostra direta ou sólida, sem o uso de CRM.

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

68. Resano, M., Aramendía, M., e Belarra, M.A., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 2229-2250.

69. Resano, M. e Garcia-Ruiz, E., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 323-330.

87. Kántor, T., *et al.*, Talanta, 1976, 585-586.

88. Kanipayor, R., Analytica Chimica Acta, 1985, 39-49.

93. Delves, H.T., Analyst, 1977, 102, 403-405.

96. Bezur, L.e Varga, J., Microchemical Journal, 1995, 51, 319-330.

98. Alvarado, J.e Jaff, R., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998, 13, 1297-1300.

105. Hoehne, L., *et al.*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, 21, 978-984.

2.16 Química analítica verde

Tendo em vista a evolução da química analítica ao longo dos anos e a grande importância do desenvolvimento de novos métodos analíticos menos agressivos ao meio ambiente, foram propostos em 2013, doze princípios da química analítica verde (GAC), que são utilizados como guia durante o desenvolvimento de um novo método. Estes princípios foram propostos por Galuszka, A. e colaboradores¹¹⁴ e incluem conceitos da química verde proposta por Anastas e Warner¹¹⁵ em 1998 (como a redução de reagentes e energia, eliminação dos resíduos e riscos da análise) junto com novas ideias mais apropriadas para a realidade da química analítica.

Os princípios da GAC são listados a seguir:

- 1) Técnicas analíticas diretas que evitam preparo de amostra são preferíveis;
- 2) Mínimo consumo de amostra;
- 3) Determinação *in situ* são preferíveis;
- 4) Integração dos processos analíticos e redução do uso de reagentes;
- 5) Métodos automatizados e miniaturizados devem ser escolhidos;
- 6) Derivatização deve ser evitada;
- 7) Geração de uma grande quantidade de resíduos deve ser evitada;
- 8) Métodos multi-analito são preferíveis ao invés de um analito por vez;
- 9) O uso de energia deve ser minimizado;
- 10) Os reagentes utilizados devem ser de fontes renováveis;
- 11) O uso de reagentes tóxicos devem ser eliminado ou substituído;
- 12) A segurança do operador deve ser priorizada.

Apesar da clareza dos objetivos de cada princípio da GAC, os autores propõem apenas um guia para o desenvolvimento de métodos mais ambientalmente amigáveis. Desta forma, não é possível afirmar se um método pode ser considerado verde, apenas levando em consideração os princípios da GAC. Além disto, em situações nas quais deseja-se comparar dois ou mais métodos, o uso de métricas são importantes para mensurar o quão verde é o método. Para isto, foram criadas diversas métricas para se estimar se um método é verde ou não, permitindo também sua comparação

114. Galuszka, A., Migaszewski, Z., e Namieśnik, J., Trends in Analytical Chemistry, 2013, 50, 78-84.
115. Anastas, P.T., Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1999, 29, 167-175.

com demais métodos.¹¹⁶ Dentre estas ferramentas utilizadas para estimar se o método pode ser considerado verde, destaca-se a eco-escala analítica.¹¹⁷

2.17 A eco-escala analítica

A eco-escala é uma ferramenta que permite avaliar e comparar os métodos entre si, baseados nos preceitos da GAC. Esta ferramenta consiste no conceito de que um método analítico verde ideal, possui 100 pontos. Desta forma, o autor propõe uma tabela na qual constam os pontos de penalidade (*penalty points, PPs*) para diversos parâmetros como, uso de solventes e reagentes empregados, geração de resíduos e gasto de energia. Estes valores de PPs são utilizados para calcular o valor de eco-escala analítica de cada método, sendo que valores maiores que 75, correspondem a excelentes métodos analíticos (métodos verdes). Métodos com valor de eco-escala entre 50 e 75 são considerados métodos aceitáveis e considerados métodos verdes. Por outro lado, métodos com valor inferior a 50 são considerados métodos inadequados e não podem ser chamados de métodos verdes. O valor da eco-escala analítica é obtido pela equação abaixo, que leva em consideração o somatório dos PPs. Os valores dos pontos de penalidade estão descritos na Tabela 2 a qual foi adaptada de Galuszka, A. e colaboradores.¹¹⁷

$$Eco - escala\ analítica = 100 - \sum PPs$$

116. Kurowska-Susdorf, A., Trends in Analytical Chemistry, 2019, 111, 185-196.

117. Galuszka, A., et al., Trends in Analytical Chemistry, 2012, 37, 61-72.

Tabela 2. Pontos de penalidade para cálculo dos valores de eco-escala analítica.

Adaptado de Galuszka, A. e colaboradores.¹¹⁷

| Parâmetro | | Sub-total de PPs | Total PPs |
|---|---|------------------|----------------------|
| Reagentes | | | |
| Quantidade (Q-PPs) | 0 mL (g) | 0 | Q-PPs x P-PPs x Pict |
| | <10 mL (g) | 1 | |
| | 10 – 100 mL (g) | 2 | |
| | > 100 mL (g) | 3 | |
| Periculosidade física, ambiental ou a saúde (P-PPs) | Nenhuma | 0 | |
| | Pouco perigoso | 1 | |
| | Muito perigoso | 2 | |
| Pictogramas (Pict) | Acetileno | 2 | |
| | Ácido clorídrico | 2 | |
| | Ácido nítrico | 2 | |
| | Argônio | 1 | |
| | Etanol | 1 | |
| | Nitrato de amônio | 2 | |
| | Oxigênio | 2 | |
| Instrumentação | | | |
| Consumo de energia por amostra | ≤ 0,1 kWh | | 0 |
| | ≤ 1,5 kWh | | 1 |
| | > 1,5 kWh | | 2 |
| Risco ocupacional | Processo hermético | | 0 |
| | Com emissão de vapores e gases para atmosfera | | 3 |
| Resíduo | | | |
| Resíduo gerado | Nenhum | | 0 |
| | < 1 mL (g) | | 1 |
| | 1 – 10 mL (g) | | 3 |
| | > 10 mL (g) | | 5 |
| Tratamento do resíduo | Reciclado | | 0 |
| | Degradado | | 1 |
| | Passivado | | 2 |
| | Sem tratamento | | 3 |

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Para o desenvolvimento do método proposto por SS-FF AAS, foi utilizado um espectrômetro de absorção com chama modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena, Alemanha), equipado com uma lâmpada de deutério utilizada como corretor de fundo e um queimador monofenda de 100 mm, comumente empregado para chama ar/acetileno, a qual foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Como fonte de radiação eletromagnética, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco (Photron, Austrália).

Para a determinação de Cd, Mo e Pb foram utilizados os comprimentos de onda 228,8, 313,3 e 283,3 nm, respectivamente, enquanto para Co e Ni, foi avaliado o comprimento de onda principal, 240,7 e 232,0 nm e o comprimento de onda secundário, 242,5 e 341,5 nm. A escolha dos comprimentos de onda foi feita com base na concentração dos elementos nas amostras, buscando viabilizar a determinação dos elementos em baixa concentração e em alta concentração, como no caso dos resíduos de catalizador de CNTs. A largura das fendas espectrais utilizadas foram de 1,2 para determinação de Cd, enquanto para Ni e Pb, foi utilizada fenda de 0,2 nm, conforme recomendado pelo fabricante do equipamento. Os sinais analíticos foram integrados em função do tempo, sem a utilização de algoritmos de alisamento de sinal (*peak smoothing*). O tempo utilizado para integração foi avaliado individualmente para a otimização de cada analito, variando entre 30 e 80 s.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado modelo Spectro Ciros CCD (Spectro Analytical Instruments, Alemanha), foi utilizado para a determinação dos analitos nos digeridos. O espectrômetro foi equipado com um nebulizador de fluxo cruzado e uma câmara de nebulização de duplo passo de quartzo. A determinação dos analitos também foi feita utilizando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, modelo ELAN DRC II (PerkinElmer-SCIEX, EUA). O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico e uma câmara de nebulização ciclônica e a tocha utilizada era composta por um tubo injetor de quartzo com 2 mm de diâmetro interno. As condições experimentais de ambos os espectrômetros mencionados estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições experimentais dos espectrômetros de ICP-OES e ICP-MS.

| Parâmetro | ICP-OES | ICP-MS |
|---|-------------------------|--------------|
| Potência do gerador de RF, W | 1400 | 1300 |
| Vazão de Ar principal, L min ⁻¹ | 12,0 | 15,0 |
| Vazão de Ar auxiliar, L min ⁻¹ | 1,0 | 1,20 |
| Vazão de Ar do nebulizador, L min ⁻¹ | 1,15 | 1,10 |
| Câmara de nebulização | Duplo passo | Ciclônica |
| Nebulizador | Fluxo cruzado | Concêntrico |
| Vista de observação | Axial | - |
| Lente iônica | - | Ligada |
| Cones | - | Pt |
| <i>Dwell time</i> , ms | - | 3 |
| Analito | Comprimento de onda, nm | Isótopo, m/z |
| C | 193,091 | - |
| Cd | 214,438 | 111 |
| Ni | 232,003 | 60 |
| Pb | 220,353 | 207 |
| Y* | 371,029 | - |

*Utilizado como padrão interno para a determinação de carbono dissolvido nos digeridos por ICP-OES

A pesagem das amostras para a decomposição pelo método de MIC foi feita empregando uma balança analítica (modelo AY 220, Shimadzu, Japão) com resolução de 0,1 mg e limite de carga de 220 g. As amostras utilizadas no sistema de SS-FF AAS foram pesadas em um balança analítica (modelo M2P, Sartorius, Alemanha) com resolução de 1 µg e carga máxima de 2 g.

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo gemini sigma 300 VP (Zeiss, Alemanha) foi utilizado para caracterizar as amostras de grafite e MWCNTs. Este microscópio foi equipado com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons secundários de câmara (*in-Lens*), elétrons retroespalhados (BSE) e de energia dispersiva de raios - X (EDS). Por serem condutoras de corrente elétrica, as amostras não necessitaram ser metalizadas.

3.2 Materiais, reagentes, gases e soluções de referência

A água utilizada para o preparo das soluções de referência e limpeza dos materiais utilizados foi destilada, deionizada através de uma coluna de troca iônica e, por fim, purificada em um sistema de ultrapurificação, modelo Milli-Q (Millipore Corp, EUA) apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm.

O HNO₃ concentrado (65%, Merck, Alemanha) e o HCl (37%, Merck) utilizados na MIC e no preparo de soluções de referência foram bidestilados, abaixo dos seus respectivos pontos de ebulição, em um destilador de quartzo, modelo duoPUR *Subboiling Distillation System* (Milestone, Itália). Para o preparo da solução estoque de carbono foi utilizado ácido cítrico diluído em água (Vetec, Brasil) na concentração de 1000 mg L⁻¹, para posterior preparo dos padrões da curva de calibração.

Foram preparadas soluções de referência aquosa monoelementar dos analitos para calibração do equipamento de SS-FF AAS a partir de diluições de soluções estoque (Titrisol Merck, contendo 1000 mg L⁻¹ do respectivo elemento). Para a calibração dos equipamentos de ICP-OES e ICP-MS foi utilizada solução de referência multielementar (SCP33MS) com concentração de 10 µg mL⁻¹, (SCP Science, Canadá) a qual foi diluída em HNO₃ 5%, para preparar as curvas de calibração de ambos os equipamentos. A determinação do teor de carbono dissolvido nos digeridos, foi feita por ICP-OES, empregando-se ácido cítrico dissolvido em água (Vetec, Brasil) para o preparo da curva de calibração. Como padrão interno, ítrio (Fluka, em HNO₃ 2%) foi utilizado na concentração final de 1 mg L⁻¹.

Foram utilizados papeis filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schull, Alemanha) como auxiliar de combustão, na base do suporte de quartzo empregado para MIC. Estes foram cortados manualmente e tinham em torno de 90 mm de diâmetro e massa aproximada de 15 mg. Para iniciar a combustão do papel, a qual se propagava em seguida para a amostra, foi utilizado solução aquosa de NH₄NO₃ (aq) (Merck) de concentração 6 mol L⁻¹.

A pressurização dos frascos de combustão foi feita com oxigênio (White Martins, Brasil) de pureza 99,6%. Para a geração do plasma dos espectrômetros de ICP-OES e ICP-MS, foi utilizado argônio de pureza 99,998% (Air Products, Brasil). Acetileno foi utilizado como combustível para o espectrômetro de FAAS, enquanto,

como oxidante foi utilizado ar comprimido. Argônio e etileno (White Martins), ambos com pureza de 99,5%, foram utilizados para a síntese dos MWCNTs.

3.3 Procedimentos de descontaminação

Todos os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho como, bécheres, balões volumétricos, tubos de polipropileno, dentre outros, foram previamente descontaminados por imersão em HNO₃ 5% durante 24 h, com exceção dos materiais metálicos e dos frascos e suportes de quartzo utilizados para a MIC. Em seguida, este material foi lavado com água e seco com ar comprimido. Os materiais metálicos como espátulas e prensa foram apenas lavados com água e secos antes do uso.

Os frascos e os suportes de quartzo foram descontaminados pelo aquecimento destes com ácido em forno de micro-ondas. Para este procedimento, foram colocados 6 mL de HNO₃ concentrado dentro dos frascos de combustão, contendo os suportes de quartzo. Os frascos foram fechados, fixados no rotor e irradiado, de acordo com o programa a seguir: i) aquecimento: 1400 W durante 10 min; ii) resfriamento: 0 W durante 20 min. Após o resfriamento, o rotor foi posicionado dentro de uma capela com exaustão e os frascos foram abertos para diminuir a pressão e antes de serem retirados do rotor. O ácido residual foi descartado e os frascos e suportes de quartzo lavados com água em abundância, para remover qualquer resquício de ácido.

Os papéis filtro utilizados na MIC, foram cortados manualmente (diâmetro de 90 mm) e sonicados durante 30 minutos em HNO₃ 20%. Em seguida foram lavados com água e submetidos novamente a duas descontaminações consecutivas com água, durante 30 min em banho ultrassônico. Por fim, estes foram secos e armazenados em tubos de polipropileno, para uso posterior.

A grafite utilizada como carreador da solução de referência por SS-FF AAS foi descontaminada utilizando o mesmo procedimento descrito por Bizzi *et al.*⁸⁴ Para isto, 600 mg de grafite foram introduzidas em frascos de quartzo (o mesmo utilizado para o procedimento de MIC) contendo HNO₃ 7 mol L⁻¹ como solução extratora. Foram fechados, fixados ao rotor e aquecidas de acordo com o seguinte programa de

84. Bizzi, C.A., *et al.*, Microchemical Journal, 2010, 96, 64-70.

irradiação: I) aquecimento: 1000 W (100 W min⁻¹) por 20 min, II) resfriamento: 0 W por 20 min. Após o resfriamento, a grafite foi lavada com água, centrifugada, seca em estufa e armazenada em frascos de polipropileno. Este procedimento foi feito para garantir baixos valores de branco na SS-FF AAS. Entretanto, esse procedimento pode ser evitado se for utilizada uma grafite com maior grau de pureza.

3.4 Amostras

Dois tipos de amostras de material carbonáceo foram utilizados para o desenvolvimento do trabalho, sendo elas a grafite e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). Três amostras de grafite em pó foram utilizadas (Merck) para o desenvolvimento do método e posterior determinação dos analitos. Uma das amostras comercial (amostra A) foi utilizada para o desenvolvimento do sistema de SS-FF AAS.

Três amostras de MWNTC foram sintetizadas no laboratório da Universidade Franciscana (UFN, Santa Maria) e cedidas para o desenvolvimento deste trabalho. Para a síntese, foi utilizada a técnica de deposição catalítica química em fase vapor (CDV) empregando as condições otimizadas por Fischer *et al.*¹¹⁸ O sistema utilizado (Figura 1) consistiu em um forno de aquecimento eletrotérmico (Jung, modelo LT3.9013) com um tubo interno de quartzo de 1200 mm de comprimento e 32 mm diâmetro interno. Para ao procedimento foi utilizado gás eteno e argônio, ambos controlados por fluxômetros. Como catalisador, foram utilizados cerca de 100 mg de Ni, que foram dispostos sobre uma plataforma e introduzido no interior do tubo quartzo. O forno foi aquecido até 800 °C (100 °C min⁻¹) com vazão constante de Ar de 1,0 L min⁻¹. Ao atingir a temperatura de síntese, foi introduzido 0,1 L min⁻¹ de eteno durante 15 min. Em seguida, o forno foi resfriado, a plataforma foi removida e os MWCNTs foram armazenados em frascos de polipropileno.

118. Fischer, M.V.T., Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor, 2010, Centro Universitário Franciscano - UFN.

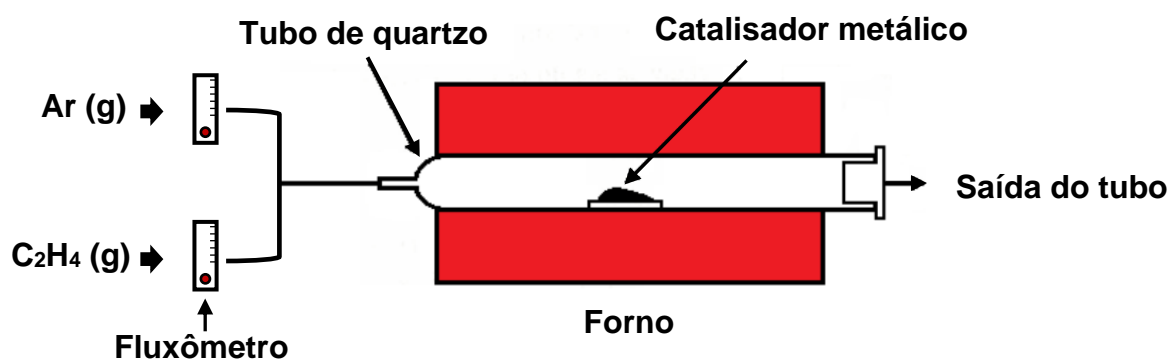


Figura 1. Esquema do reator de CDV utilizado para a síntese dos MWCNTs. Adaptado de Fischer *et al.* ¹¹⁸

As amostras de MWCNTs foram decompostas por MIC, juntamente com as amostras de grafite e a concentração elementar foi determinada utilizando ICP-OES e ICP-MS. Os valores de concentração foram utilizados para avaliação da exatidão da SS-FF AAS. A morfologia das amostras (feita por SEM) e as determinações das impurezas elementares após as digestões por MIC, foram realizadas no LAQIA/UFSM.

3.5 Decomposição das amostras por MIC

A decomposição das amostras de grafite e MWCNTs por MIC foi feita de acordo com a literatura. ^{27, 34} Para a grafite, cerca de 400 mg de amostra foram prensadas a 1 ton e como solução absorvedora, 6 mL de HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi utilizado. Para a decomposição das amostras de MWCNTs, cerca de 25 mg de amostra foram prensadas a 5 ton e submetidas a combustão com 6 mL de uma solução absorvedora composta por uma mistura entre HNO₃ 10,8 e HCl 3,0 mol L⁻¹. Em ambos os casos, os frascos de quartzo foram pressurizados com 20 bar de O₂ (g) e submetidos ao seguinte programa de irradiação por micro-ondas: *i*) combustão e aquecimento da solução absorvedora à 1400 W durante 5 min e *ii*) resfriamento, 0 W durante 20 min.

27. Cruz, S.M., *et al.*, Microchemical Journal, 2015, 123, 28-32.

34. Grinberg, P., *et al.*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 105, 89-94.

118. Fischer, M.V.T., Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor, 2010, Centro Universitário Franciscano - UFN.

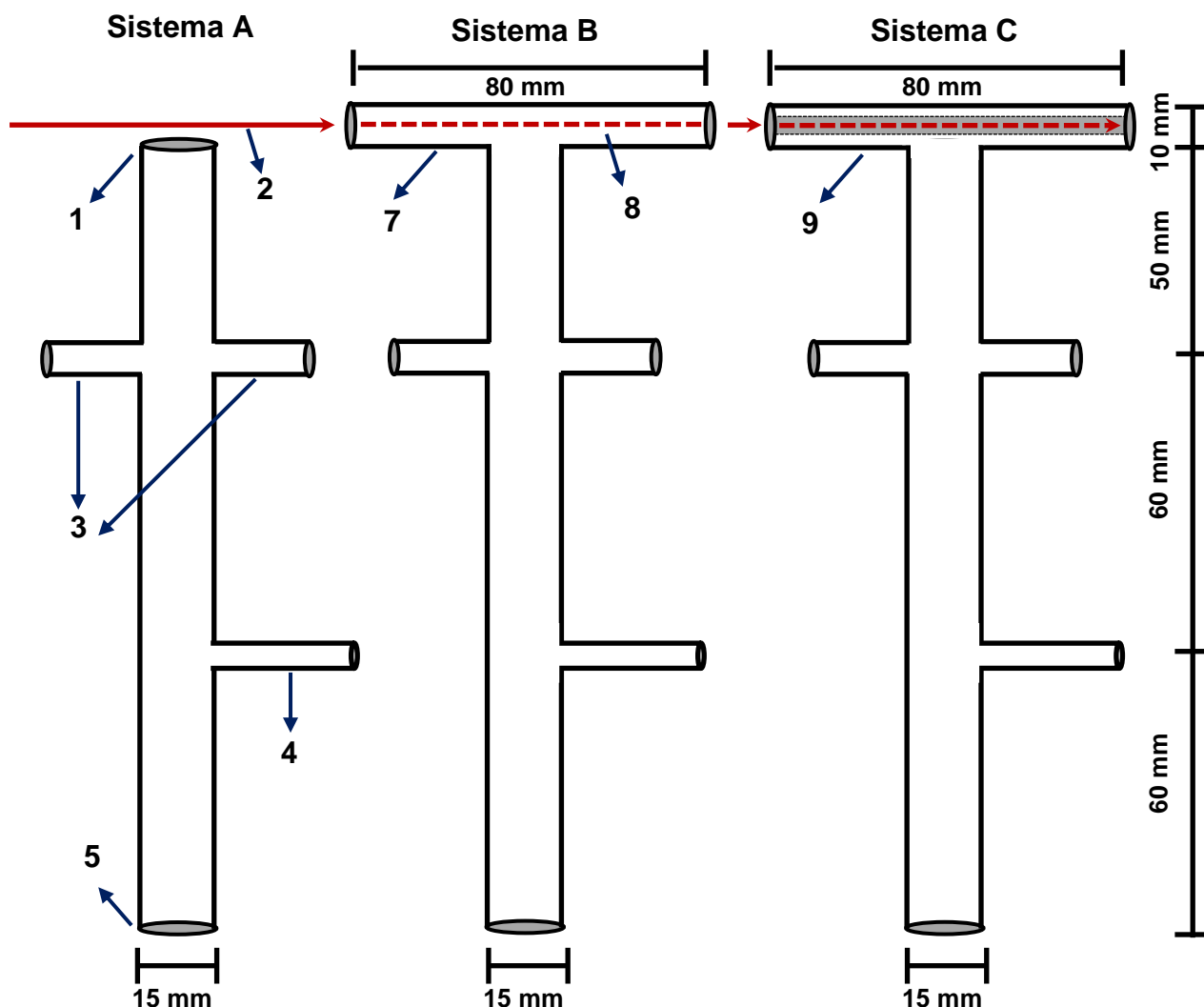
Após o resfriamento, o rotor foi aberto, os frascos retirados dentro de uma capela com exaustão e a solução absorvedora foi recolhida, sendo aferida a 25 mL e armazenada em frascos de polipropileno (PP) até a determinação dos analitos.

3.6 Desenvolvimento e otimização do sistema de introdução de amostras sólidas para a determinação dos analitos por espectrometria de absorção atômica por chama

O sistema utilizado para introdução de amostras sólidas foi confeccionado artesanalmente no laboratório de química industrial e ambiental (LAQIA/UFSM). Três modelos foram avaliados: *i)* sem tubo atomizador perpendicular a chama (sistema A); *ii)* com tubo atomizador perpendicular a chama sem fenda para entrada da chama (sistema B); *iii)* com tubo atomizador perpendicular, com fenda para entrada da chama (sistema C). Estes dispositivos (Figura 2) foram confeccionados inteiramente em quartzo, sendo que todos eles possuíam no tubo principal por onde a amostra era conduzida, duas entradas laterais para fixação dos eletrodos. Para o sistema sem tubo atomizador (sistema A), os vapores gerados na queima eram direcionados diretamente para chama, paralelamente ao feixe óptico. Os sistemas com tubo atomizador (com ou sem fenda) foram posicionados de forma que o *atom trap* ficasse localizado sobre a chama e o feixe óptico passasse através do tubo para que o fenômeno de absorção atômica ocorresse dentro do tubo atomizador.

Para ignição da amostra, foi confeccionado um dispositivo elétrico, que, ao ser acionado, produzia uma faísca entre os eletrodos, a qual dava ignição a combustão do etanol, utilizado como reagente auxiliar, e por consequência a amostra entrava em combustão.

Vista superior



Vista Lateral

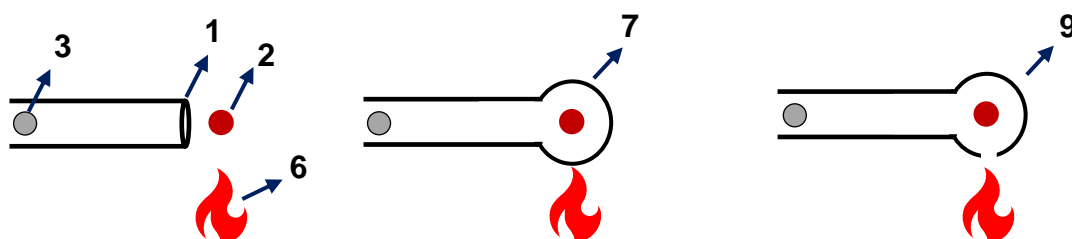


Figura 2. Sistemas A, B e C de amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama. 1) Saída do tubo principal dos vapores gerados durante a combustão; 2) feixe óptico; 3) entrada dos eletrodos; 4) entrada de oxigênio; 5) entrada do tubo principal para plataforma com amostra; 6) chama do atomizador; 7) tubo atomizador sem fenda; 8) feixe óptico passando através do tubo atomizador; 9) tubo atomizador com fenda.

3.7 Otimização do sistema SS-FF AAS

Antes da determinação de dos analitos nas amostras de grafite e MWCNTs por SS-FF AAS, os diferentes sistemas foram avaliados, sendo comparados entre si de acordo com a sensibilidade, empregando apenas os padrões, preparados a partir da adição de analito sobre a grafite descontaminada. Após a escolha do sistema mais adequado, foram feitas otimizações da estequiometria de chama, vazão de O₂, distância entre o queimador e o tubo atomizador, faixa linear de calibração e influência da massa de amostra na quantificação. Estas avaliações foram feitas de modo univariado, nesta sequência, sendo que todas foram feitas com cinco replicatas, utilizando grafite de alta pureza previamente descontaminada (baixo teor de Cd, Co, Mo, Ni e Pb) e amostra de grafite. A grafite de alta pureza foi escolhida como carreador da solução de referência (padrão) para a simular a matriz das amostras, sendo adicionada uma quantidade conhecida de analito (*matrix match*). As amostras e padrões foram introduzidas em uma plataforma móvel de quartzo, na forma de comprimido com 20 µL de etanol e conduzidas até a posição onde estavam instalados os eletrodos, para ignição da amostra no momento certo. Os comprimidos (5 mm de diâmetro) foram preparados em uma prensa de aço-inox. A massa dos comprimidos utilizados, variou entre 4 e 50 mg. Para cada condição avaliada, padrão e amostras foram introduzidos no sistema e registrado o sinal analítico transiente. A absorbância integrada foi convertida em massa característica (m_0) e representada nos gráficos.

A estequiometria de chama ar/acetileno avaliada foi de 620/100, 565/100, 430/100 e 400/120 L h⁻¹. Para esta avaliação, foi utilizada vazão de O₂ de 0,5 L min⁻¹, distância entre o queimador e o tubo atomizador de 10 cm. Desde o início das otimizações, buscou-se encontrar uma condição de compromisso em que tanto o analito proveniente da amostra quanto o analito adicionado sobre o carreador tivessem comportamento similar em fase gasosa, com mínima interferência de matriz durante a atomização e por consequência, tivessem massas características similares.

A vazão de O₂ introduzida no sistema foi avaliada para 0,3, 0,5, 1,0 2,0 e 3,0 L min⁻¹. As condições utilizadas de estequiometria de chama e a altura do queimador foram as otimizadas nas etapas anteriores. A escolha da vazão de O₂ mais adequada para cada analito foi feita como anteriormente.

Com relação distância entre a fenda do queimador e o feixe óptico, foram avaliadas alturas entre 3 e 15 mm, com incremento de 3 mm, sendo utilizado a estequiometria de chama e vazão de O₂ mais adequada para cada analito (condição previamente otimizada). O critério de escolha da distância entre o queimador e o atomizador mais adequada para cada analito foi feita do mesmo modo que na avaliação da estequiometria de chama.

O estudo da faixa linear de calibração foi feito utilizando as condições otimizadas. Foram utilizadas soluções de referência de concentração diferente, as quais foram adicionadas com uma micropipeta sobre a grafite descontaminada. A grafite foi seca sobre radiação infravermelho para acelerar o procedimento.

A avaliação da massa de amostra foi feita utilizando massa entre 4 e 50 mg de grafite na forma de comprimido (condições de operação do espectrômetro previamente otimizadas). O valor de absorbância integrada foi convertido em massa característica para facilitar a avaliação. A escolha da faixa de massa foi feita com base na comparação entre os valores de massa característica do padrão (grafite com adição de analito) e da amostra.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Desenvolvimento do sistema de SS-FF AAS

Para a determinação de impurezas elementares em materiais carbonáceos, um novo sistema de introdução de amostras sólidas acoplado ao espectrômetro de F AAS foi proposto. Entretanto, para chegar no modelo mais adequado para esta finalidade, três modelos foram desenvolvidos artesanalmente em quartzo no laboratório de hialotecnia da UFSM e avaliados para verificar o seu desempenho, sendo que cada um dos sistemas possuía uma particularidade com relação a atomização. Todos os sistemas tinham entrada para dois eletrodos os quais eram afixados no tubo principal a 60 mm de distância da chama. As amostras foram inseridas entre os eletrodos, onde era gerada um arco elétrico e ocorria a combustão na presença de uma vazão constante de O₂. Este gás atuou como reagente auxiliar para oxidação da matéria orgânica e como carreador dos produtos da queima juntamente com os analitos em direção a chama. As amostras eram inseridas através do tubo principal por uma plataforma móvel, confeccionada em quartzo presa em uma rolha, utilizada para vedar um dos lados do sistema. A entrada de gás (O₂) ficava localizada a 120 mm de distância da chama e formava um ângulo de 90° com o tubo principal. A Figura 2 ilustra os três sistemas avaliados (sistema A, B e C).

O sistema A (Figura 2A) consiste apenas em um tubo principal por onde a amostra é conduzida até a posição dos eletrodos. Não foi utilizado *atom trap* para este sistema e os gases da queima eram direcionados diretamente para o feixe óptico de radiação que estava sobre a chama. Por outro lado, os sistemas B e C (Figura 2B e 2C) possuíam tubo atomizador (*atom trap*) o qual foi posicionado exatamente sobre a chama do queimador, de modo que a radiação eletromagnética proveniente da lâmpada de catodo oco passasse através do tubo atomizador, para que fosse registrada a absorção atômica. Os tubos atomizadores, confeccionados em quartzo, tinham 80 mm de comprimento, 0,8 mm de diâmetro interno e 1,0 mm de diâmetro externo e foram soldados na ponta do tubo principal, perpendicularmente ao tubo principal. O sistema B possuía um tubo atomizador aberto nas extremidades e sem fenda na parte de baixo, enquanto o sistema C possuía uma fenda longitudinal de 80 mm de comprimento por 2 mm de largura na parte que ficava voltada para a chama.

Desta forma, apenas o sistema C permitia a entrada dos gases da chama dentro do atomizador de quartzo.

4.2 Desenvolvimento de um dispositivo para ignição das amostras por arco elétrico

Para a ignição das amostras dentro dos sistema de sólidos, foi confeccionado um dispositivo elétrico, responsável por gerar um arco elétrico entre os eletrodos. Para a confecção deste dispositivo, foi utilizado uma caixa metálica de um estabilizador elétrico. Todos os componentes internos do estabilizador foram removidos e substituídos pelos componentes utilizados para a geração do arco elétrico, sendo mantido apenas o botão frontal desta caixa. Na parte externa superior desta caixa foi afixado um botão de ignição, enquanto o botão frontal foi utilizado como forma de ligar/desligar a parte elétrica do dispositivo. Na Figura 3 é possível observar a parte externa e interna do dispositivo elétrico.

Para a geração do arco elétrico, foi utilizado um dispositivo conhecido como usina de ignição, o qual foi afixada no interior da caixa. Este dispositivo é o mesmo utilizado em fogões domésticos como acendedor de chama e pode ser ligado diretamente em redes de distribuição elétrica 110 ou 220 V (bivolt). A diferença de potencial gerada entre os eletrodos é de aproximadamente 17 kV, suficiente para romper a constante dielétrica do ar e produzir uma faísca.

Os eletrodos foram ligados a usina por um fio condutor (cobre) especial para alta tensão. Ao ser acionada, a usina de fogão produzia um arco elétrico entre os eletrodos afixados no sistema de sólidos, conforme se pode observar na Figura 4. A distância entre os eletrodos era de aproximadamente 8 mm. Estes foram mantidos afixados ao quartzo com o auxílio de uma fita de politetrafluoroetileno enrolada em cada um deles, evitando assim possíveis deslocamentos e servindo como vedação do sistema, de forma que os gases produzidos durante a combustão fossem conduzidos apenas em direção a chama.

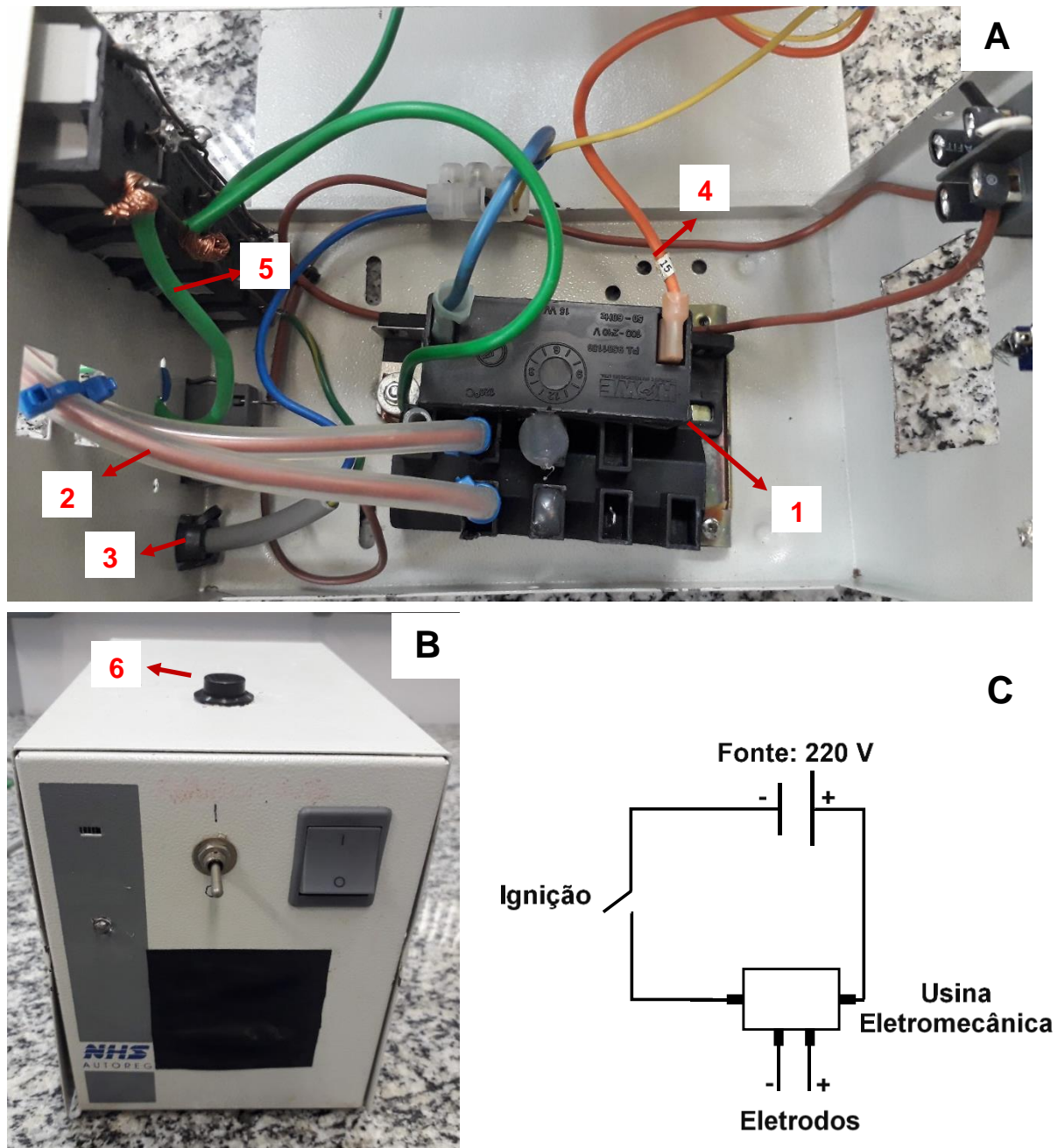


Figura 3. Dispositivo elétrico de ignição do sistema SS-FF AAS. A) Parte interna do sistema elétrico: 1) usina de ignição; 2) fiação de saída de alta tensão que é ligada ao eletrodos; 3) fiação para entrada (110/220V); 4) fiação elétrica para ignição; 5) fiação para aterramento; 6) botão de ignição; B) parte externa do dispositivo; C) esquema elétrico do dispositivo elétrico.

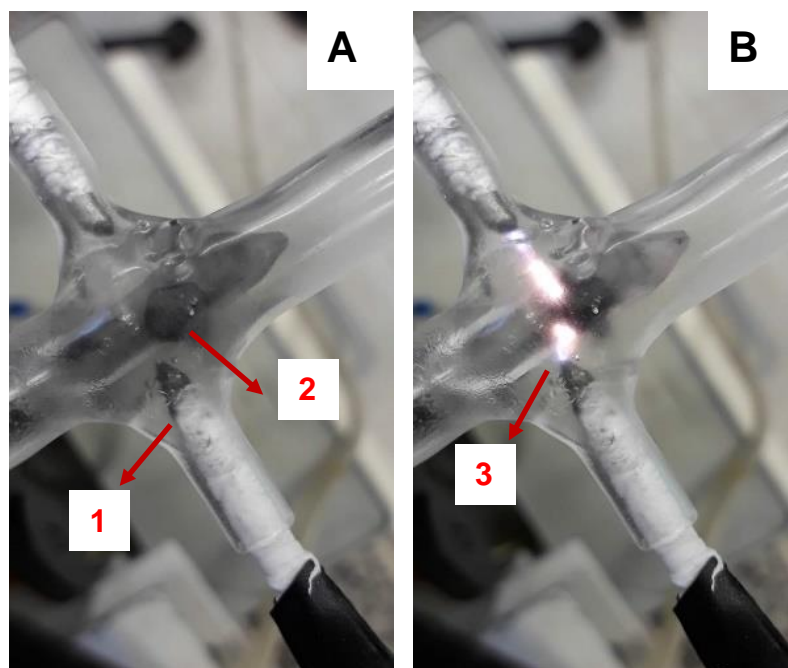


Figura 4. Arco elétrico formado entre os eletrodos, utilizado para dar ignição na amostra de grafite ou CNTs. 1) Eletrodos posicionados no tubo principal do sistema de SS-FF AAS; 2) comprimido de grafite posicionado sobre a plataforma móvel de grafite; 3) arco elétrico formado durante a ignição da amostra.

4.3 Avaliação dos sistemas de introdução de sólidos

Para verificar as possibilidades e a viabilidade de cada um dos sistemas para a determinação de Cd, Co, Mo, Ni e Pb, estes foram comparados entre si. Desta forma, a sensibilidade obtida para os elementos presentes na Tabela 4 foram avaliados nos três sistemas, empregando apenas grafite de elevada pureza com adição de analito, sendo adicionado sobre o comprimido na forma de solução aquosa. Para Cd, o equivalente a 0,100 μg de analito foi adicionado para os testes, enquanto para Co, Mo, Ni e Pb, 10,0 μg de cada analito foram adicionados. Para esta avaliação, os padrões de grafite foram prensadas na forma de comprimido, conforme descrito no trabalho desenvolvido por Bizzi *et al.*⁸⁴ e introduzidos no sistema utilizando a plataforma móvel, conforme procedimento mostrado na Figura 5. Os valores de massa característica para os analitos nos três sistemas estão na Tabela 4.

84. Bizzi, C.A., *et al.*, Microchemical Journal, 2010, 96, 64-70.

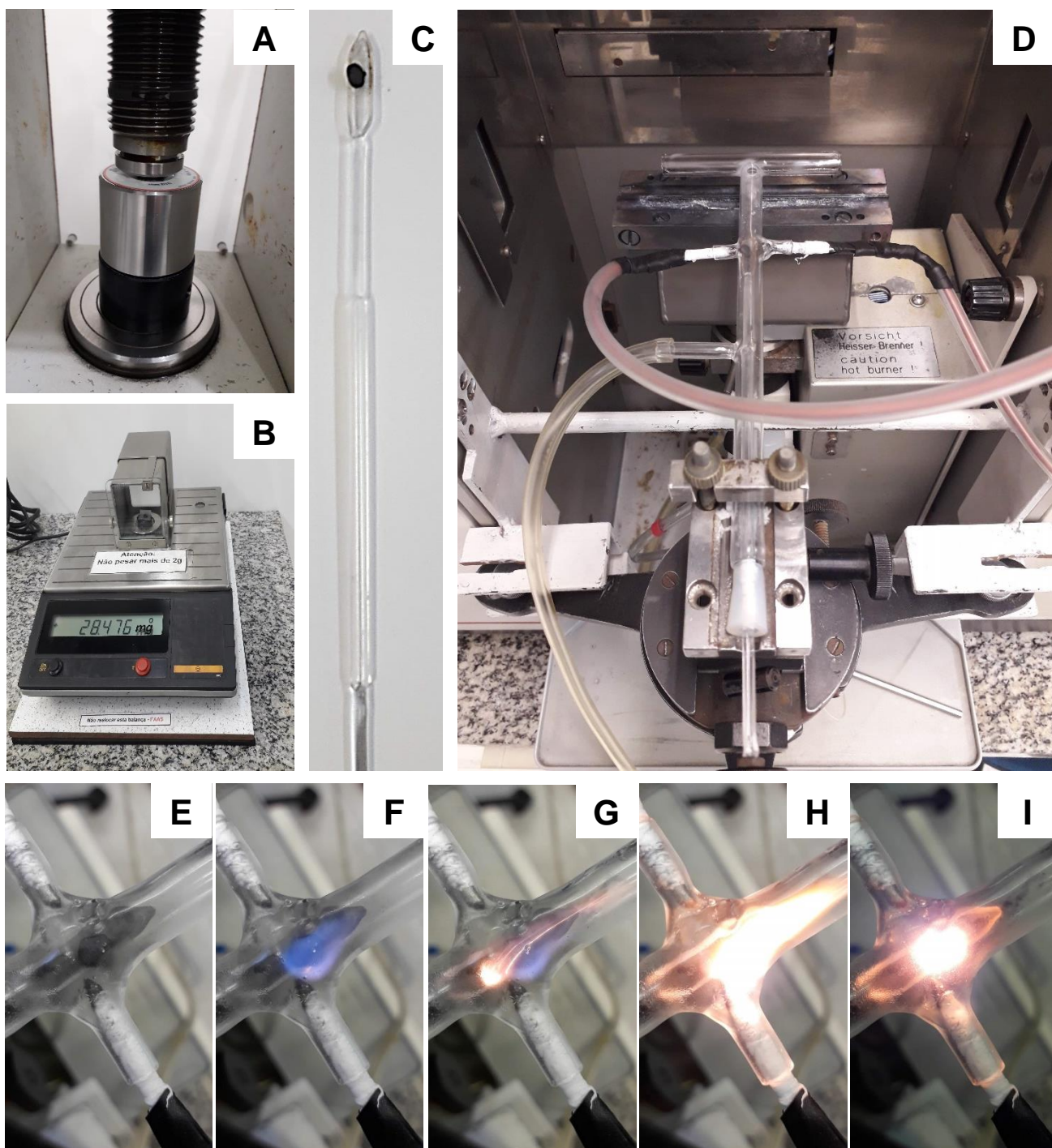


Figura 5. Procedimento de determinação dos analitos por SS-FF AAS. A) Prensagem da amostra na forma de comprimido; B) pesagem da amostra; C) introdução na plataforma móvel de quartzo com 20 μ L etanol; D) introdução no sistema de SS-FF AAS; E) amostra com etanol entre os eletrodos; F e G) ignição e combustão do etanol; H) propagação da chama para a amostra; I) combustão da amostra.

Tabela 4. Comparação da massa característica (ng) para dos elementos Cd, Co, Mo, Ni e Pb adicionados sobre a grafite de elevada pureza. Valores expressos como média \pm desvio padrão, n = 5.

| Elemento, Comprimento de onda (nm) | Massa de analito (μg) | Sistema utilizado | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | A | B | C |
| Cd, 228,8 (I) | 0,100 | ND | 0,081 \pm 0,001 | 0,430 \pm 0,027 |
| Co, 240,7 (I) | 10,0 | ND | 20,5 \pm 3,6 | 45,8 \pm 9,2 |
| Co, 242,5 (II) | 10,0 | ND | 30,3 \pm 4,5 | 60,9 \pm 0,3 |
| Mo, 313,3 (I) | 10,0 | ND | ND | ND |
| Ni, 232,0 (I) | 10,0 | ND | 21,6 \pm 3,6 | 19,6 \pm 2,5 |
| Ni, 341,5 (II) | 10,0 | ND | 81,8 \pm 6,3 | 71,0 \pm 5,2 |
| Pb, 283,3 (I) | 10,0 | ND | 6,52 \pm 0,88 | 9,18 \pm 1,32 |

ND: não detectado

I: Comprimento de onda principal

II: Comprimento de onda secundário

Para Cd, Mo e Pb, foram avaliados apenas os comprimentos de onda principal (mais sensível), enquanto para Co e Ni, foram avaliados os comprimentos de onda principal e secundário. A avaliação de comprimentos de onda principal teve por objetivo obter os menores LDs do método e viabilizar a determinação dos elementos em níveis traço. Entretanto, a determinação empregando comprimentos de onda principal para alguns elementos que estão em elevada concentração nas amostras, pode não ser viável devido a possíveis desvios de linearidade durante a determinação, mesmo empregando pequena quantidade de amostra (5 mg por exemplo). Este é o caso dos analitos Co, Mo e Ni, os quais são resíduo de catalisador e geralmente são encontrados em concentrações muito elevadas em CNTs.

Tendo em vista esta possível situação relacionada ao desvio da lei de Lambert-Beer, os comprimentos de onda secundários Co e Ni também foram avaliados. Por outro lado, para Mo, apenas o comprimento de onda principal foi avaliado, devido à baixa sensibilidade em uma chama composta por ar/acetileno.⁶⁶ Além dos valores de massa característica para cada elemento nos três diferentes sistemas, também foram registrados e analisados os sinais analíticos destes elementos, sendo que apenas os

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

sinais analíticos do sistema B (sinais a esquerda) e C (sinais a direita) são apresentados na Figura 6.

Ao se investigar os sistemas propostos, foi necessário posicionar e fixar manualmente cada um destes dispositivos no espectrômetro, de modo que estes não se movessem ao longo das avaliações e que os vapores gerados na queima do comprimido fossem direcionados para o feixe óptico. O sistema A foi posicionado de modo que a saída do tubo principal ficasse a alguns milímetros de distância com relação ao feixe óptico, sendo que esta distância não pode ser medida adequadamente. Foram avaliadas distâncias com relação ao feixe óptico entre 2 e 6 mm, aproximadamente, para cada elemento de modo a se obter algum sinal analítico que pudesse dar indício da distância mais adequada para cada elemento. Entretanto, independentemente do elemento e da distância avaliada, não foi possível se obter nenhum sinal analítico adequado. Sendo assim, não foi possível estimar a massa característica destes elementos para este sistema, mesmo utilizando 10 µg de analito. Isto pode ser justificado devido a dispersão dos elementos na chama, que acaba por diminuir a concentração dos analitos em frente ao feixe óptico, reduzindo consideravelmente a sensibilidade e inviabilizando a sua utilização para a determinação dos elementos propostos.¹⁰⁶

Os sistemas B e C foram posicionados no espectrômetro de modo que permitisse a passagem do feixe óptico através do tubo atomizador. Diferentemente dos resultados obtidos para o sistema A, os demais sistemas apresentaram sinal analítico para todos os comprimentos de onda avaliados e todos os elementos, exceto para Mo. Este elemento é altamente refratário, sendo recomendado para a sua atomização a chama composta por acetileno e óxido nítrico.⁶⁷ Sendo assim, a sensibilidade deste elemento é muito baixa em uma chama composta por acetileno e ar, conforme foi constatado. Desta forma, não foi possível estimar a massa característica deste elemento utilizando as condições avaliadas. Sendo assim, não foi possível prosseguir com as otimizações do sistema para determinação de Mo.

67. Welz, B., Becker-Ross, Florek, S., e Heitmann, U., High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry, 2005, Alemanha, Wiley.

106. Matusiewicz, H., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, 52, 1711-1736.

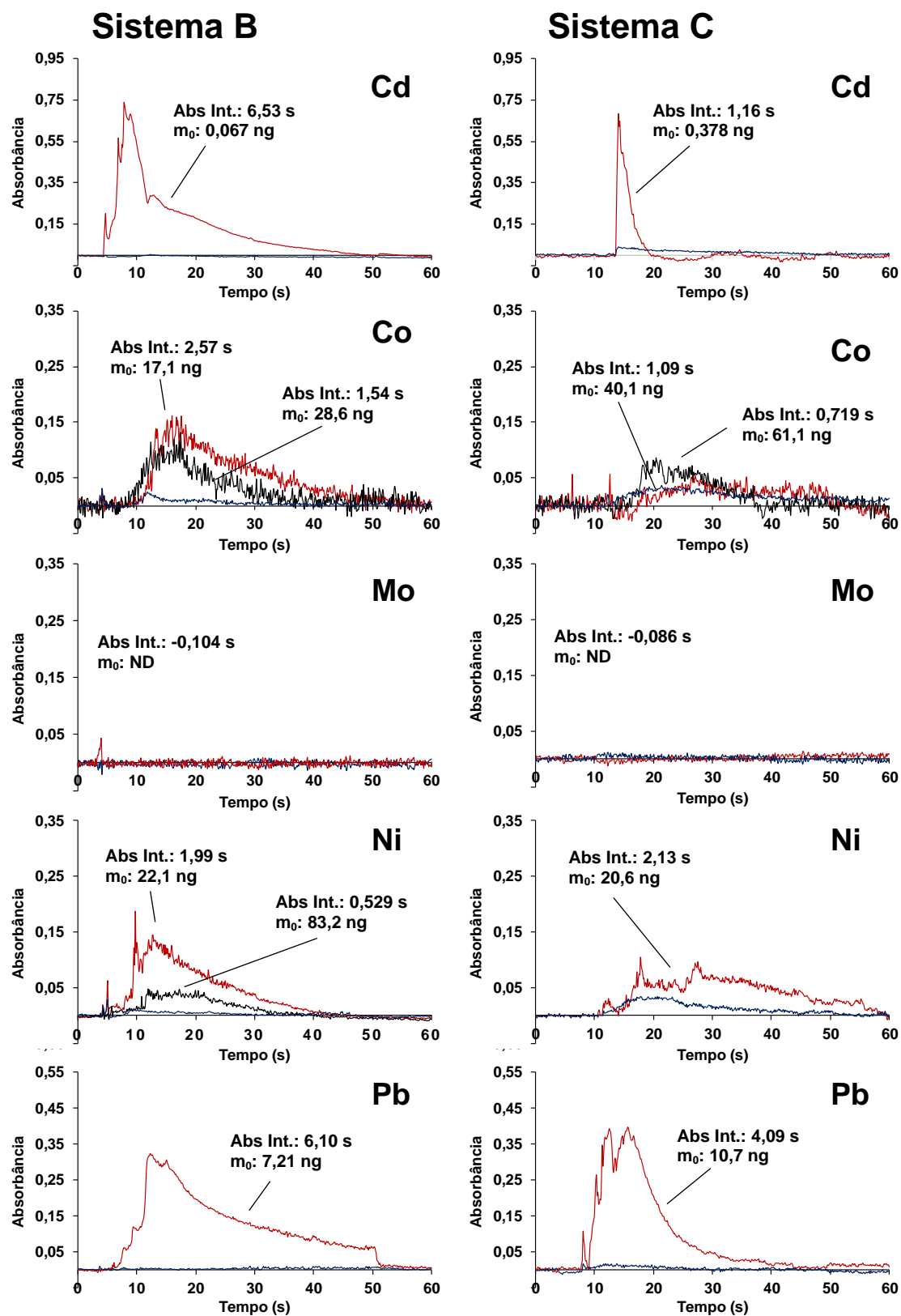


Figura 6. Sinal analítico para padrões de Cd, Co, Mo, Ni e Pb empregando o sistema B (esquerda) e o sistema C (direita). As linhas vermelhas, pretas e azuis correspondem ao comprimento de onda principal, secundário e ao background, respectivamente.

Diferentemente do sistema A, os demais sistemas possuíam tubo atomizador, sendo que sistema C possuía uma fenda no tubo atomizador. A entrada dos gases da chama na parte interna do tubo atomizador através da fenda, permitiu que mecanismos de atomização por colisão com os gases da chama ocorressem.^{119, 120} Além disto, entrada dos gases da chama elevou a temperatura interna do tubo, facilitando a atomização por mecanismos térmico. Ao se observar os sinais analíticos dos elementos, é possível constatar que, para Cd e Pb, a taxa de variação do sinal analítico em função do tempo para o sistema C é significativamente maior, quando comparado aos obtidos para o sistema B. Além disto, o tempo de integração destes sinais é menor. Tendo em vista que o tempo de integração está relacionado com o tempo de permanência dos elementos atomizados em frente ao feixe óptico, é possível afirmar que a presença de uma fenda no tubo atomizador permitiu que os átomos fossem mais dispersos para fora do feixe óptico. Por outro lado, Co e Ni não apresentaram significativa mudança no perfil de absorção. Desta forma, é possível constatar que os mesmos mecanismos de que influenciaram no aumento da taxa de atomização de Cd e Pb atomização (térmico e por colisão com os gases da chama), não causaram significativa influência para Co e Ni.

Apesar da temperatura interna do tubo atomizador utilizado no sistema C ser superior a atingida no sistema B e permitir outros mecanismos de atomização, a sensibilidade do sistema C foi menor. Isto pode ser observado com base nos menores valores de massa característica obtido para os elementos ao se utilizar o sistema B. Esta menor sensibilidade do sistema pode ser justificada devido a turbulência interna gerada pela entrada dos gases da chama em alta velocidade, que carrega mais facilmente os elementos para fora do tubo atomizador, devido a existência de mais pontos de fuga (fendas e orifícios laterais) quando comparado ao atomizador utilizado no sistema B.

Tendo em vista que os elementos Cd, Co, Ni e Pb não são refratários, é possível atomizar estes elementos em chama acetileno/ar. Assim, a temperatura atingida no interior do tubo atomizador do sistema B foi suficiente para viabilizar os mecanismo de atomização térmico de modo a proporcionar uma grande quantidade de átomos no estado gasoso e fundamental em frente ao feixe óptico, proporcionando

119. Halls, D.J., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1977, 32, 221-230.

120. Khalighie, J., Ure, A.M., e West, T.S., *Analytica Chimica Acta*, 1980, 117, 257-266.

assim uma elevada sensibilidade. Desta forma, o sistema B foi utilizado para o desenvolvimento do restante do trabalho.

4.4 Otimização das condições operacionais do sistema SS-FF AAS

Para que fosse possível ser feita a determinação de Cd, Co, Ni e Pb nas amostras de grafite e MWCNTs por SS-FF AAS, foi necessário avaliar algumas condições operacionais. Desde o início deste trabalho, sempre se buscou condições experimentais que tornassem possível a calibração do sistema utilizando soluções de referência aquosa, adicionada sobre a grafite (concentração dos analitos inferior ao LD). Desta forma, para que o padrão tivesse comportamento semelhante a amostra, foram investigados parâmetros como estequiometria de chama (ar/acetileno), vazão de O₂, distância do queimador com relação a cela de quartzo, faixa linear de calibração e influência da massa de amostra. As otimizações foram feitas de modo univariado, sendo avaliados os parâmetros na mesma sequência os quais foram descritos.

Em cada avaliação, foram feitas medidas de absorbância integrada (cinco de cada) para a amostra, padrão e branco (grafite descontaminada). Os valores de absorbância integrada da amostra e padrão foram convertidos a massa característica (m_0) e comparados entre si, sendo que, as condições consideradas mais adequadas deveriam ter os valores de m_0 do padrão e da amostra semelhantes entre si (sem diferença significativa). Além disto, o sinal analítico deveria ser integrado no tempo estipulado (60 s) e retornar completamente a linha base.

4.5 Avaliação do uso das amostras na forma de pó ou comprimido

A utilização de amostras de forma direta é vantagem porque reduz o risco de contaminação devido ao manuseio e reduz o tempo de condicionamento da amostra para a determinação elementar. Como as amostras de grafite e MWCNTs foram obtidas em pó, a determinação elementar nestas amostras de forma direta é uma alternativa interessante que busca agilizar o procedimento e minimizar o manuseio da amostra. Sendo assim, a avaliação do uso das amostras de forma direta (em pó) foi feita para investigar a viabilidade deste procedimento na determinação de Cd, Co, Ni

e Pb em grafite e MWCNTs. Para esta avaliação, não foi feita nenhuma etapa prévia de moagem.

Em um dos trabalhos disponíveis na literatura, Bizzi *et al.*⁸⁴ fez uso da grafite prensada como carreador da solução padrão para calibração do sistema SS-FF AAS para determinação de Mn e Ni em coque de petróleo. Neste trabalho, os autores utilizam um sistema de introdução de amostras sólidas no qual as amostras são empurradas para a combustão, sobre a chama, com o auxílio de um pistão móvel. Este sistema utilizado, não permitia a utilização de amostras em pó de forma direta, uma vez que esta deveria ser conduzida até a região do tubo sobre a chama, para que entrasse em combustão e por consequência, liberasse os analitos para que fossem conduzidos ao tubo atomizador e pudessem ser atomizados. Por outro lado, o sistema utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho possuía uma plataforma de quartzo móvel a qual permitia a introdução de amostras na forma de pó ou comprimido. A utilização das amostras na forma de pó, assim como se costuma fazer em determinações por SS-GFAAS ou ETV-ICP-MS, seria uma vantagem, devido a facilidade de introdução no sistema de SS-FF AAS, evitando, assim, a etapa de prensagem. Desta forma, foi feita a comparação entre a introdução da amostra em pó e prensada, para verificar a forma mais adequada para o sistema.

Experimentos prévios foram feitos com amostra de grafite (amostra A) em pó, para todos os analitos sem a adição de padrão. Foi monitorado o sinal analítico, o comportamento da queima e presença de resíduo na plataforma de quartzo após a queima. A estequiometria de chama foi de 430/100 L h⁻¹ de ar/acetileno, vazão de O₂ de 1,0 L min⁻¹, massa de grafite de aproximadamente 13 mg e o queimador colocado a 0,9 mm de distância em relação ao tubo atomizador. Entretanto, na maioria das vezes, não foi possível se obter os sinais dos analitos empregando estas condições. Quando estes foram obtidos, o perfil foi arrastado e irreprodutível. Durante a queima da grafite em pó (padrão), parte da amostra era carregada em direção ao tubo atomizador pelo oxigênio que passava através do tubo. Além deste problema, após a combustão, parte da amostra permanecia na plataforma, justificando assim, os sinais irreprodutíveis. Foi observado que, durante a combustão da amostra em pó, parte da amostra que era carregada ficava dispersa pelo tubo principal, entre a saída e os eletrodos. A dispersão da grafite em pó ao longo do tubo ocorreu de modo desigual,

84. Bizzi, C.A., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2010, 96, 64-70.

ficando mais amostra retida na parte de inferior do tubo devido ao peso da grafite em pó que era carregada.

Com o objetivo de se obter uma condição na qual permitisse o emprego de amostras na forma de pó, com queima completa e com sinais analítico reprodutíveis, a vazão de O₂ foi investigada. Desta forma, vazões de 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0 L min⁻¹ foram avaliadas e o resíduo que sobrava na plataforma foi pesado após cada queima, sendo a massa transformada em percentual de resíduo. Além disto, a massa de resíduo que chegou na saída do tubo principal também foi recolhida, pesada e seu valor foi convertido em percentual de massa carregada. De forma complementar, empregando as mesmas condições, o emprego da grafite na forma de comprimido também foi avaliada e os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação entre a quantidade de resíduo de grafite em pó e prensada após a combustão no sistema SS-FF AAS. Valores em percentual (%).

| Vazão de O ₂ (L min ⁻¹) | Grafite em pó | | Grafite prensada | |
|--|---------------|-------------|------------------|----------|
| | Plataforma | Carreada | Plataforma | Carreada |
| 0,25 | 61 ± 12 | 2,78 ± 1,16 | 0,63 ± 0,39 | ND |
| 0,50 | 45 ± 8 | 0,29 ± 0,26 | 0,53 ± 0,25 | ND |
| 1,00 | 28 ± 7 | 0,18 ± 0,02 | 0,98 ± 0,54 | ND |
| 1,50 | 24 ± 4 | 0,12 ± 0,09 | 0,33 ± 0,59 | ND |
| 2,00 | 21 ± 5 | 0,09 ± 0,05 | 0,49 ± 0,64 | ND |

ND: Não determinado

Ao se utilizar a grafite em pó, em todas as vazões avaliadas, observou-se que parte da grafite era carregada em direção ao tubo atomizador e, ao final da queima, restava uma quantidade considerável de amostra o qual não queimava. Ao se utilizar a vazão mais baixa de O₂ (0,25 L min⁻¹), a queima da grafite era lenta e apresentava uma chama pouco intensa, quando comparada a vazões mais altas. Esta observação foi completamente diferente de quando se avaliou a grafite na forma de comprimido. Em todas as condições, a chama proveniente da queima da grafite foi aparentemente mais intensa quando comparada a queima do pó. Além disto, a amostra em comprimido não foi carregada até o tubo atomizador, mesmo utilizando uma vazão de 2,00 L min⁻¹.

A amostra de grafite que foi carregada durante a combustão da amostra na forma de pó foi avaliada por MEV e as imagens de cada condição foram comparadas entre si para verificar se houve alguma alteração na morfologia da amostra (Figura 7). Todas as figuras foram ampliadas 5000 vezes para evitar falsas interpretações sobre a morfologia do resíduo. A Figura 7A corresponde a amostra de grafite original (*in natura*) enquanto as demais imagens (7B a 7F) correspondem a amostras que foram submetidas a etapa de combustão por SS-FF AAS. A partir destas imagens, é possível se perceber que, para todas as condições utilizadas, a amostra carregada não possui uma morfologia definida (amorfa), similar a grafite *in natura*. Isto sugere que a amostra que foi carregada durante a queima não sofreu significativa alteração em sua estrutura. Estas pequenas partículas de carbono grafite que foram carregadas até o tubo atomizador acabam atravessando o feixe óptico, ocasionando interferência não espectral que foi percebida em alguns sinais analíticos na forma de um pico isolado com grande “absorbância” que não acompanha o perfil do sinal do elemento.

Outro aspecto a ser observado na comparação entre a combustão da grafite em pó e prensada é com relação a quantidade de resíduo proveniente da combustão da grafite no sistema SS-FF AAS. Quando utilizada de forma direta como pó, sempre restou uma grande quantidade de resíduo na plataforma, devido à combustão incompleta, mesmo empregando uma grande quantidade de O₂ (2,00 L min⁻¹). Apesar da quantidade de resíduo diminuir com o aumento a vazão de O₂, ao se utilizar 2,00 L min⁻¹ de O₂ ainda restou cerca de 21 ± 5% de um total de 13 mg de grafite inicialmente introduzido na forma de pó. Ao fazer esta mesma análise com relação a quantidade de resíduo que era carregada até a saída do tubo principal, percebeu-se o mesmo comportamento de redução da quantidade de massa carregada em função do aumento da vazão de O₂. Empregando vazão de 0,25 L min⁻¹ de O₂, cerca de 2,78 ± 1,16% de amostra era carregada até a saída do tubo principal, enquanto em vazões de 2,00 L min⁻¹, a quantidade de amostra que chegou até a saída do tubo foi inferior a 0,1%. Esta redução da massa residual na plataforma e na quantidade carregada está diretamente relacionado com a quantidade de O₂ disponível, uma vez que, com o aumento da vazão de O₂, mais favorecida é a reação de combustão da matéria orgânica.

Ao se observar a quantidade de resíduo presente na plataforma pode-se constatar que a reação de combustão foi muito mais eficiente para a amostra na forma

de comprimido, tendo em vista que, independente da vazão de O₂ utilizada, a massa residual ficou entre 0,98 e 0,33%. Além disto, a quantidade de massa carregada foi desprezível, não sendo possível mensurar a quantidade. Desta forma, para as próximas investigações, foi necessário incluir a etapa de prensagem da amostra para a introdução no sistema, obtendo assim, sinais analíticos mais reprodutíveis e evitando carreamento de amostra, que poderia ocasionar interferências físicas.

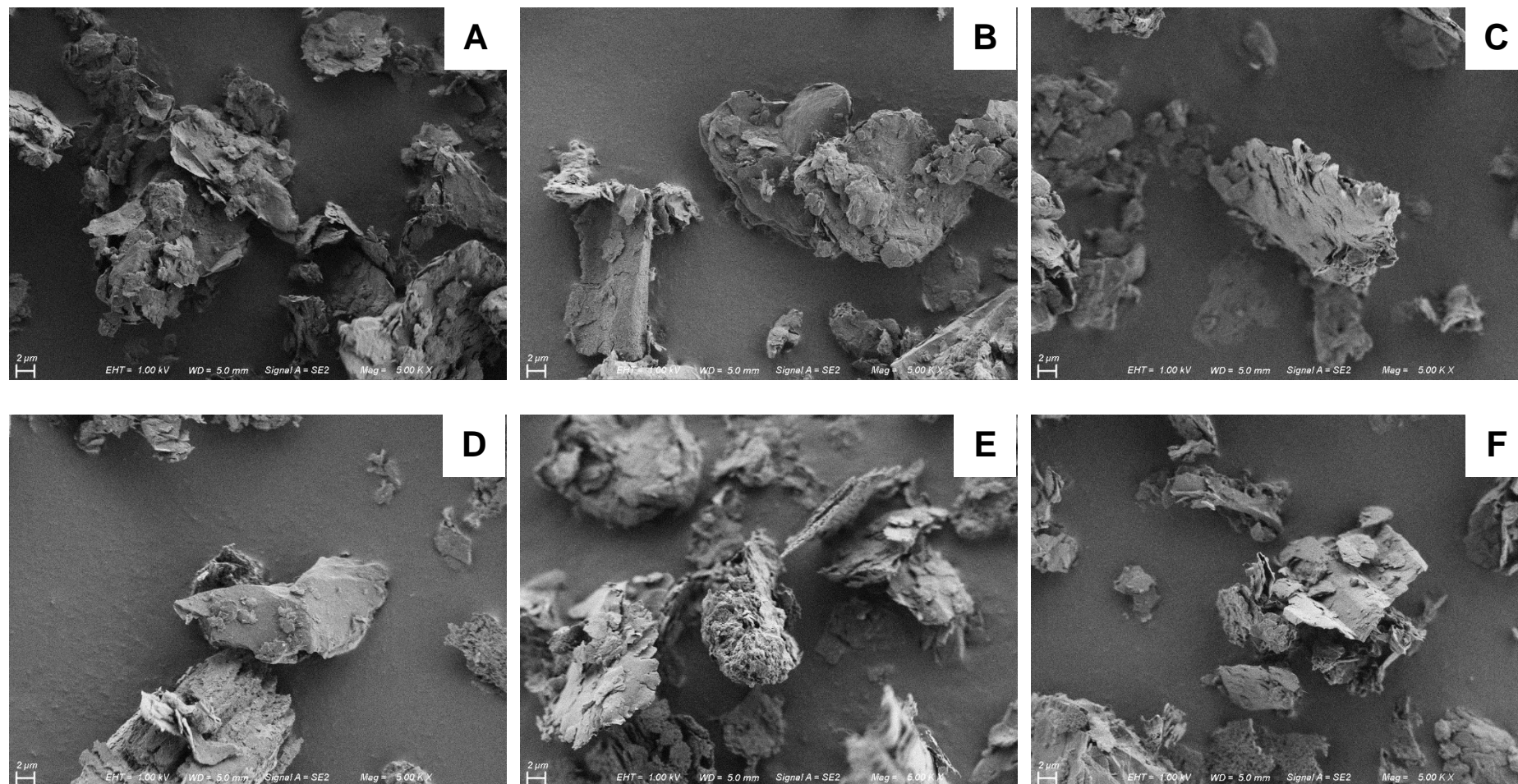


Figura 7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo de grafite carregado em direção a chama na SS-FF AAS. A) Amostra *in natura*, B) 0,25 L min⁻¹, C) 0,50 L min⁻¹, D) 1,00 L min⁻¹, E) 1,50 L min⁻¹, F) 2,00 L min⁻¹. Ampliação de 5000 vezes.

4.6 Estequiometria de chama: Avaliação da proporção da mistura ar/acetileno

Durante a determinação de um analito de forma convencional por F AAS, a amostra líquida (extrato ou digerido) é introduzida no nebulizador através de um capilar. Ao ser introduzida, a amostra colide violentamente contra uma esfera de impacto gerando um aerossol. A parte mais fina deste aerossol é conduzida até a chama e, por consequência, leva a dessolvatação dos solventes que podem ser evaporados, como água, ou misturas ácidas, que são comumente empregadas em métodos de extração ou digestão. Após a dessolvatação, a chama do espectrômetro atua na quebra de ligações químicas, levando o analito até o estado atômico fundamental. Desta forma, o analito está pronto para absorver a radiação eletromagnética proveniente da lâmpada de cátodo oco para sofrer uma transição eletrônica.⁶⁶ Entretanto, ao se utilizar o sistema proposto, a amostra é introduzida na forma sólida por um tubo principal e as etapas de nebulização e dessolvatação não existem. Na SS-FF AAS, a chama atua aquecendo o tubo atomizador e gerando íons e radicais, os quais podem atuar na etapa de atomização. A temperatura da chama varia de acordo com a proporção dos gases da mistura (estequiometria da chama), sendo, portanto, um fator de extrema importância na avaliação do sistema.

Conforme ilustrado na Figura 5, a amostra foi introduzida no sistema na forma de comprimido, contendo 10 µL de etanol e a ignição da amostra é feita com uma faísca elétrica. A amostra entra em combustão e os vapores gerados são carregados pelo O₂ até o tubo atomizador, onde ocorre o processo de atomização do analito. De acordo com a literatura, Cd, Co, Ni e Pb podem ser determinados utilizando uma chama ar/acetileno, sendo que, dentre os analitos, Cd e Pb são facilmente atomizados em temperaturas inferiores a 2000 °C.⁶⁶ Esta baixa temperatura de atomização torna mais fácil o processo de atomização térmica dos analitos em sistemas que utilizam tubos atomizadores na chama, uma vez que estes tubos costumam ter temperatura inferior à da chama. Por outro lado, apesar de ser possível se determinar Co e Ni em chama ar/acetileno, este elemento é mais refratário que os demais analitos.

Apesar dos testes iniciais indicarem a possibilidade de se determinar Co devido ao sinal analítico obtido para o padrão, este elemento não foi investigado devido à

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

ausência de sinal analítico nas amostras. Isto se deve a baixa concentração deste elemento na grafite e CNTs utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho. Sendo assim, o sistema foi otimizado para a determinação de Cd, Ni e Pb em amostra de grafite e CNTs.

Para a avaliação da estequiometria da chama, alguns parâmetros foram mantidos constantes: vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de O_2 e distância entre o queimador e o tubo atomizador de 10 mm. As proporções estequiométricas de 620/100, 565/100, 430/100 e $400/120 \text{ L h}^{-1}$ de ar/acetileno foram avaliadas. Durante este estudo, foi observado que, com o uso de condições estequiométricas mais redutoras, 400/120 e $430/100 \text{ L h}^{-1}$, surgiu depósito de carbono nas paredes externas do tubo atomizador, devido a queima incompleta do acetileno. Este depósito de carbono não foi observado em condições mais oxidantes (565/100, 620/100 L h^{-1}). É importante destacar que, apesar do visível depósito de carbono no tubo atomizador, este não ocasionou interferências durante a determinação. Interferências não espectrais seriam facilmente percebidas por distorções nos sinais dos analitos, como foi observado ao se utilizar a amostra em pó. Este tipo de problema não foi observado mesmo quando uma grande quantidade de depósito de carbono no atomizador.

A avaliação da estequiometria de chama foi feita com amostra de grafite (amostra A) e com padrão contendo $0,5 \mu\text{g}$ de Cd, Ni ou Pb. Os valores de absorbância integrada foram convertidos em massa característica para facilitar a comparação entre padrão e amostra. Com relação aos valores obtidos para os analitos, é importante destacar que devido à alta sensibilidade do sistema SS-FF AAS, desde as primeiras avaliações, a massa característica esteve na ordem de nanograma (ng), conforme pode ser observado na Figura 8, sendo que Cd foi o elemento com menor massa característica dentre os analitos. É importante mencionar que a sensibilidade é inversamente proporcional a massa característica, ou seja, quanto maior a sensibilidade, menor será a massa característica.

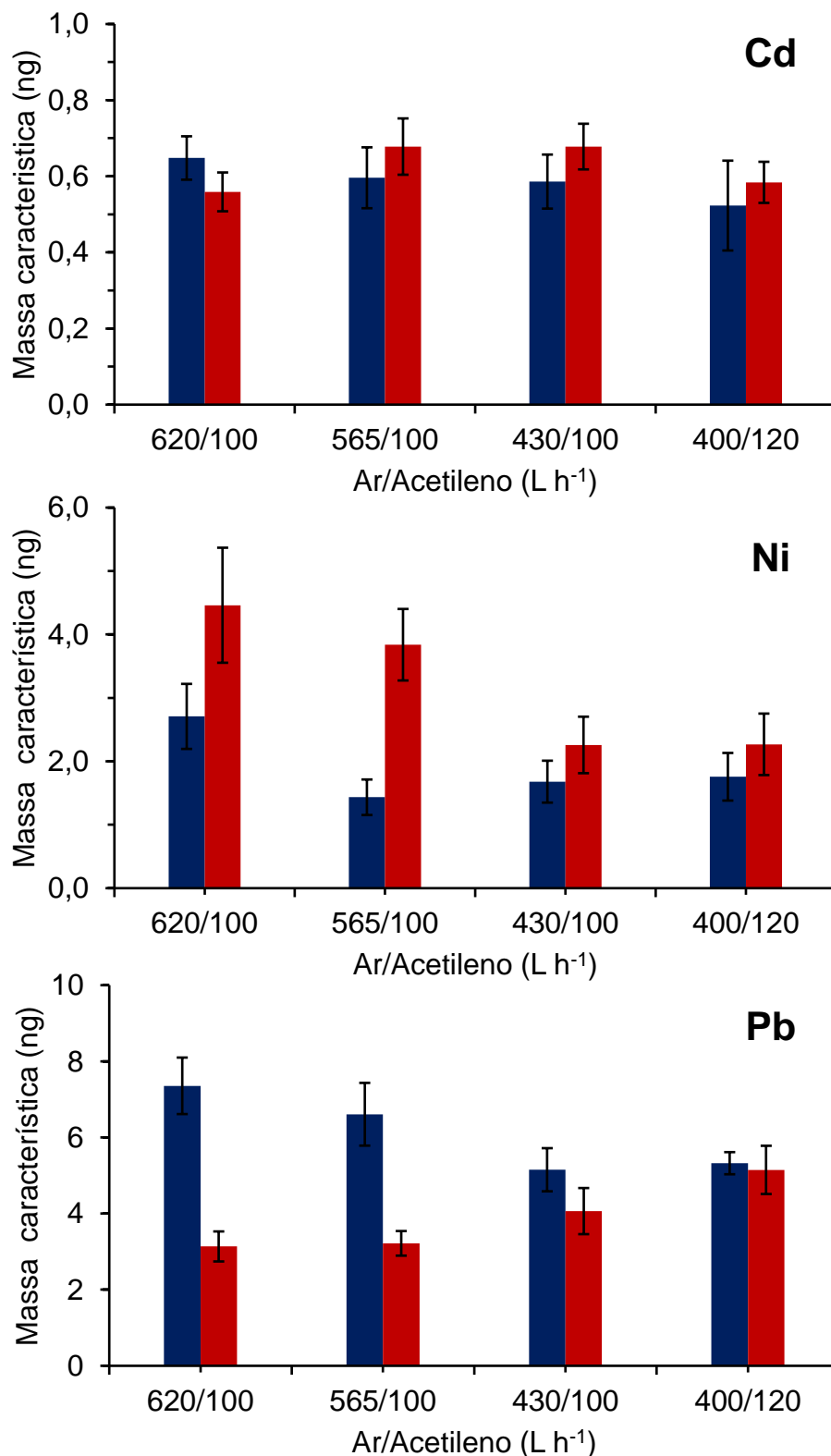


Figura 8. Avaliação da influência da estequiometria de chama ar/acetileno. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A.

Cádmio é um dos elementos que pode ser facilmente atomizado em diferentes estequiometrias de chama, com elevada sensibilidade, quando introduzido ao espectrômetro de FAAS de modo convencional (amostra digerida).⁶⁶ A elevada sensibilidade para Cd, quando comparada aos demais analitos, é observada ao se utilizar o espectrômetro de forma convencional, conforme descrito na literatura.⁶⁶ Entretanto, este comportamento com relação a elevada sensibilidade manteve-se no sistema SS-FF AAS, sendo que, dentre os analitos, Cd foi o elemento que possuía as menores massas características (inferior a 1 ng). As diferentes estequiometrias de chama avaliadas, influenciaram pouco na atomização do Cd, sendo que, em todas as estequiometrias de chama, a massa característica do padrão e da amostra foram similares. Desta forma, optou-se por utilizar 430/100 L h⁻¹ de ar/acetileno, respectivamente, para avaliar os demais parâmetros. Ao comparar os resultados desta avaliação com trabalhos disponíveis na literatura sobre SS-FF AAS, os quais utilizam procedimentos semelhantes ao utilizado no presente trabalho, pode-se observar que a massa característica foi semelhante, mesmo em diferentes estequiometrias de chama. Costa *et al.*¹⁰⁴ desenvolveram um sistema de SS-FF AAS para determinação de Cd em amostra de fígado bovino e fígado de galinha e avaliaram a estequiometria de chama entre 684/120 e 702/108 L h⁻¹ de uma mistura ar/acetileno. Dentre as condições avaliadas pelos autores, pouca influência entre os valores de massas características do padrão e amostra foi observada, e os valores obtidos foram semelhantes (sem diferença estatística). Em outro trabalho disponível na literatura, desenvolvido por Hoehne *et al.*, foi utilizado um sistema de MIC-FF AAS para determinação de Cd em amostra de sangue.¹⁰⁵ Os autores avaliaram estequiometrias de chama entre 720/144 e 1080/120 L h⁻¹ de uma mistura ar/acetileno. Semelhante ao comportamento observado no presente trabalho, a massa característica não sofreu grande influência da estequiometria de chama.

Os resultados obtidos para Ni nas diferentes estequiometrias avaliadas, indicaram que, para o padrão e amostra, ao se utilizar condições mais oxidantes de chama (620/100 L h⁻¹, ar/acetileno, respectivamente), a massa característica de Ni foi maior quando comparada com condições de chama mais redutoras, sendo menos favorável para a atomização deste analito. Por outro lado, ao diminuir a quantidade de

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

104. Costa, A.B., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60, 583-588.

105. Hoehne, L., Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, 21, 978-984.

ar introduzida a chama tornou-se mais redutora, quando comparada a condição inicial. Desta forma, é possível se observar que a massa característica reduziu gradativamente, devido ao favorecimento da atomização do Ni nestas condições. Portanto, a condição de 430/100 L h⁻¹ de ar/acetileno, respectivamente, foi considerada a condição mais adequada para a atomização de Ni empregando SS-FF AAS. Empregando esta estequiometria de chama, as massas características entre padrão e amostra tem os menores valores e próximos entre si (sem diferença estatística), o que demonstra a atomização do Ni do padrão e amostra é muito semelhante nesta condição. Resultado parecido foi obtido por Bizzi *et al.*,⁸⁴ o qual utilizou um sistema de SS-FF AAS, semelhante ao utilizado para o desenvolvimento deste trabalho. De acordo com os autores, as melhores condições de atomização para Ni em amostra de coque de petróleo e para o padrão de grafite, foram obtidas em estequiometrias de chama redutoras

Com relação a avaliação da influência da estequiometria de chama na atomização de Pb, foi observado comportamento inverso da massa característica do padrão e da amostra. Com a redução da quantidade de ar na composição da chama, houve um aumento na massa característica do padrão, enquanto, para a amostra, a massa característica diminuiu com esta variação. Além deste comportamento, é possível se observar que, quando utilizado 620/100 e 560/100 L h⁻¹ de ar/acetileno, respectivamente, a massa característica do padrão e da amostra são diferentes, sendo que, os valores obtidos para o padrão são inferiores aos valores da amostra. Por outro lado, ao se utilizar a estequiometria de chama mais redutora (400/120 L h⁻¹ de ar/acetileno, respectivamente), os valores de massa característica do padrão e amostra foram similares. Desta forma, a chama mais redutora foi escolhida como condição mais adequada para atomização de Pb.

4.7 Avaliação da influência da vazão de oxigênio introduzida no sistema SS-FF AAS na atomização de Cd, Ni e Pb

A introdução de oxigênio no sistema proposto tem duas finalidades: *i*) reagir com a parte orgânica da matriz, levando à formação de CO₂ e H₂O; *ii*) carrear os analitos e gases provenientes da combustão em direção ao tubo atomizador. Desta

84. Bizzi, C.A., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2010, 96, 64-70.

forma, a introdução do O₂ é imprescindível neste sistema. Sendo assim, a vazão deste gás precisa ser avaliada, tendo em vista que, vazões muito pequenas de O₂ podem não ser suficiente para oxidar a matéria orgânica, enquanto que, vazões elevadas, podem carrear a amostra sólida até o tubo atomizador, gerando interferência não espectral além de resfriar o tubo atomizador, dificultando a atomização do analito.

Testes prévios com vazões baixas (0,1 L min⁻¹, ou menores) demonstraram a dificuldade em se realizar a combustão da amostra, devido à falta de O₂ para a reação. Nestas condições, em várias tentativas, foi observado um início de combustão do etanol, que, geralmente, se extinguiu rapidamente sem se propagar para a grafite. Em situações as quais a grafite entrava em ignição, percebia-se uma combustão lenta, na qual a chama se extinguiu antes mesmo da grafite queimar por completo. Sendo assim, vazões de 0,1 L min⁻¹ ou inferiores não foram investigadas, devido a estes problemas. Por outro lado, quando se utilizou vazão de 0,3 L min⁻¹ ou superior, foi possível queimar a amostra e obter os sinais analíticos dos elementos. Para esta avaliação (Figura 9), utilizou-se 0,5 µg de analito (Cd, Ni ou Pb) como padrão e, como amostra, utilizou-se a grafite A. Assim como na avaliação da estequiometria de chama, os valores foram convertidos para massa característica e comparados estatisticamente entre si.

A avaliação da vazão de O₂ foi feita entre 0,3 e 2,0 L min⁻¹. Para todos os analitos, além da variação da sensibilidade, houve variação na largura dos sinais. De modo geral, com o aumento da vazão de O₂, houve a redução da largura dos sinais analíticos, devido ao aumento da velocidade de queima da matriz, que promove a liberação dos analitos mais rapidamente. Para a avaliação da vazão de O₂ feita para Cd e Ni, a estequiometria de chama utilizada foi de 430/100 L h⁻¹, enquanto, para Pb, a estequiometria de chama foi 400/120 L h⁻¹, de uma mistura ar/acetileno, respectivamente. A altura do queimador foi de 10 mm para todos os analitos.

Ao se utilizar a vazão de 0,3 L min⁻¹ de O₂, a massa característica do padrão e da amostra, obtida para Cd, apresentaram diferença estatística entre si (ANOVA, teste de comparação múltipla Tukey-Kramer, com 95% de confiança), apesar do baixo valor de desvio padrão dos resultados. Nestas condições, a velocidade de combustão da amostra foi lenta e os sinais foram mais baixos e arrastados, quando comparados as maiores vazões. Por outro lado, em vazões de 0,5, 1,0 e 2,0 L min⁻¹, a amostra os padrões tiveram comportamento semelhante entre si (massa característica similar) e

não houve diferença significativa entre os valores. Entretanto, quando vazões de 0,5 ou 2,0 L min⁻¹ foram empregados, a diferença entre os valores da média do padrão e da amostra eram maiores (a razão entre a massa característica do padrão e da amostra de aproximadamente 0,77), quando comparado a diferença entre as médias para 1,0 L min⁻¹ de O₂ (razão entre o padrão e a amostra de 0,94). Além disto, ao se utilizar 2,0 L min⁻¹ de O₂, o desvio padrão e os valores da massa característica do padrão e amostra foram maiores quando comparados aos valores obtidos em vazões de 0,5 e 1,0 L min⁻¹. Neste sentido, a vazão de 1,0 L min⁻¹ foi escolhida como condição mais adequada para o método proposto.

A avaliação da vazão de O₂ para Ni demonstrou que os maiores valores de massa característica foram obtidos ao se utilizar 0,3 ou 2,0 L min⁻¹. Ao se utilizar uma baixa vazão (0,3 L min⁻¹), a massa característica para o padrão foi superior a amostra (razão entre a amostra e o padrão de 0,62), demonstrando que a atomização não ocorria com o mesmo comportamento. Quando a vazão de 2,0 L min⁻¹ foi avaliada, o desvio padrão relativo do padrão foi de 25% e a massa característica foi maior quando comparado a vazão de 0,5 ou 1,0 L min⁻¹. Tendo em vista a necessidade de temperatura mais elevada para atomização de Ni, a redução da sensibilidade em vazões maiores, assim como o elevado desvio padrão relativo está associado a grande quantidade de O₂ que entra no sistema em baixa temperatura e passa através do tubo trocando calor com as partes mais quentes do sistema, ocasionando a redução da temperatura do tubo atomizador e dificultando o processo de atomização do Ni. Os menores valores de massa característica para o padrão e amostra foram obtidos com 0,5 ou 1,0 L min⁻¹ de O₂. Quando comparados entre si, os valores foram muito semelhantes, sendo escolhido 1,0 L min⁻¹ como condição mais adequada devido ao menor desvio padrão quando comparado a condição que utilizou 0,5 L min⁻¹ de O₂.

Comportamento semelhante ao observado com Ni, foi com relação aos valores de massa característica de Pb em baixa vazão de O₂ (0,3 L min⁻¹). Ao se utilizar esta condição, a massa característica para Pb do padrão e da amostra não foram similares (razão entre padrão e amostra de 0,78) sendo que a amostra teve menor sensibilidade quando comparado ao padrão. Quando observado os resultados para vazão de 2,0 L min⁻¹, percebe-se a maior diferença entre os valores de massa característica do padrão e amostra (razão entre padrão e amostra de 0,64), além de um elevado valor de desvio padrão. Por outro lado, ao se utilizar a vazão de 1,0 L min⁻¹, os valores de

massa característica do padrão e amostra foram os mais próximos entre si (razão entre padrão e amostra de 0,99), sendo escolhido como condição mais adequada para a determinação de Pb.

4.8 Avaliação da distância do queimador com relação ao tubo atomizador

A técnica de F AAS, é comumente utilizada com chama ar/acetileno, que pode atingir temperatura de 2300 °C, dependendo da razão entre o oxidante e o combustível, sendo que o uso de elevada temperatura, geralmente, é preferível, devido ao favorecimento dos fenômenos de dessolvatação, dissociação e a atomização dos analitos.^{66, 121} Entretanto, ao se utilizar um tubo atomizador sobre a chama, a temperatura interna do tubo quartzo é inferior à temperatura atingida pela chama, o que dificulta o processo térmico de atomização dos analitos. Sendo assim, além da temperatura interna do tubo atomizador, o processo de atomização dos analitos também depende da colisão entre os analitos e os gases provenientes da chama. Tendo em vista que a chama ar/acetileno é dividida em três regiões (região de combustão primária, intermediária e região de combustão secundária), com diferentes temperaturas em cada região, a variação entre a distância do queimador e o tubo atomizador, expõe os analitos a diferentes condições de chama, que podem influenciar diretamente o processo de atomização dos analitos.

De acordo com a literatura, a região com maior temperatura de uma chama ar/acetileno está cerca de 10 mm da zona de combustão primária (característica redutora)⁶⁶. Neste sentido, a distância entre a fenda de saída de gases do queimador e a base do tubo atomizador foi avaliada. O espectrômetro utilizado, permite a variação entre 0,0 e 15 mm de distância entre o queimador e o feixe óptico, com incremento de 1,5 mm.¹²² Entretanto, os valores utilizados para expressar os resultados foram com relação a distância entre a fenda do queimador e a base do tubo atomizador, que foram entre 3 e 15 mm, sendo utilizado 3,0 mm de incremento (Figura 10).

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

121. Dean, J.A. e Rains, T.C., Flame emission and atomic absorption spectrometry. 1969, London, Marcel Dekker.

122. Analytik-Jena, AAS Vario 6 - Atomic Absorption Spectrometer, Operating Manual. 2000, Alemanha.

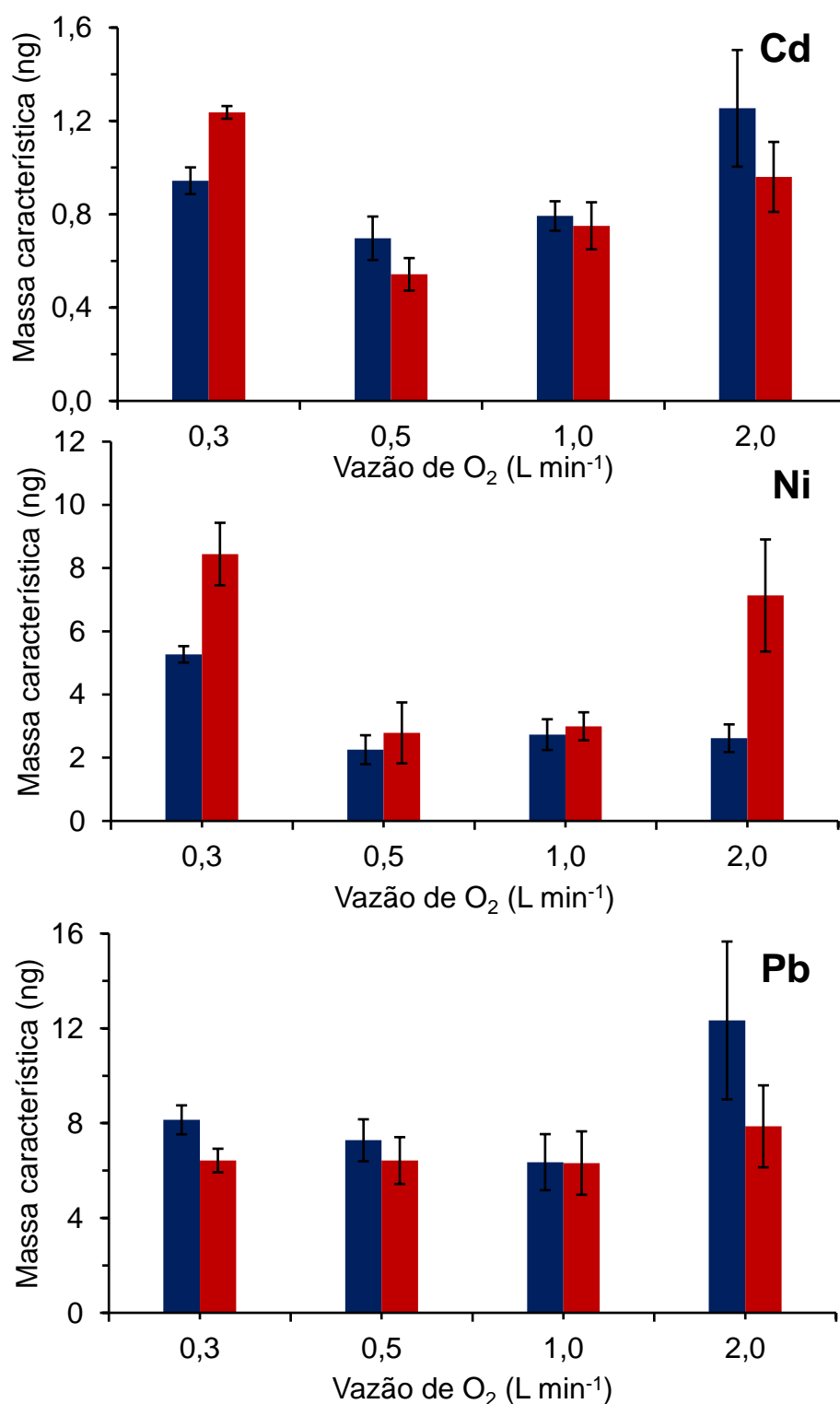


Figura 9. Avaliação da influência da vazão de oxigênio. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A.

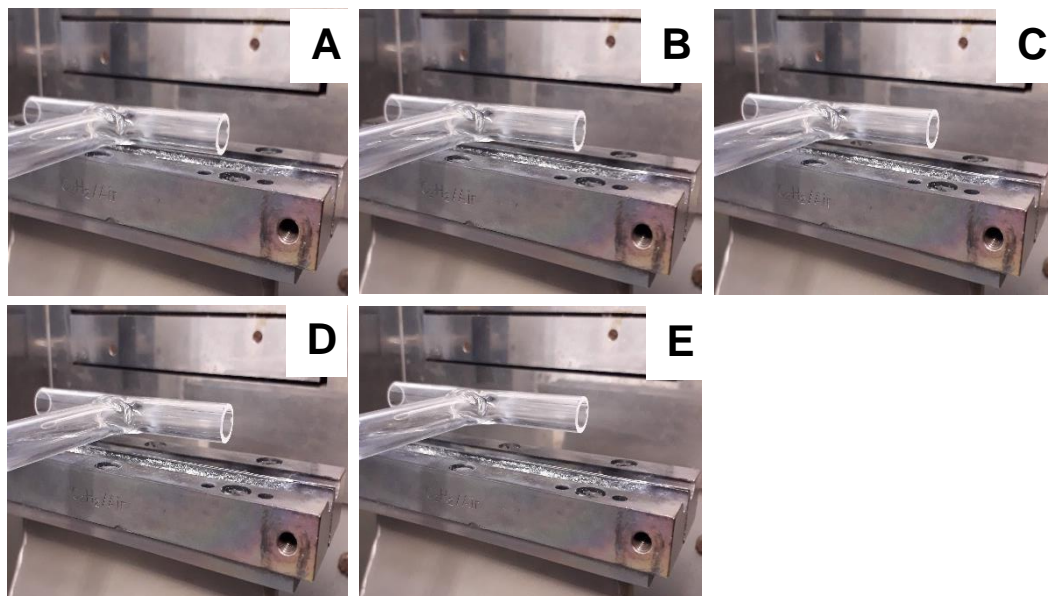


Figura 10. Distância entre o queimador e o tubo atomizador. A) 3 mm; B) 6 mm; C) 9 mm; D) 12 mm; E) 15 mm.

A avaliação foi feita para padrão e amostra e os resultados, expressos em massa característica, estão mostrados na Figura 11. Cadmio, Ni e Pb apresentaram pouca influência da massa característica ao se utilizar distâncias entre 3 e 9 mm. Maior influência na massa característica é observada para os analitos quando foi utilizada distâncias maiores que 9,0 mm entre o queimador e o atomizador.

Ao se observar os resultados para Cd, é possível concluir que, a massa característica entre o padrão e a amostra foram semelhantes em distâncias entre 3 e 12 mm. Entretanto, ao se utilizar 12 mm de distância entre o queimador e o tubo atomizador, percebe-se uma tendência de aumento da massa característica, para padrão e amostra, que é mais evidente quando se observa os valores obtidos para distância de 15 mm. Além do aumento da massa característica, é possível se observar maior desvio padrão nesta condição. Entretanto, ao se utilizar distâncias entre 3 e 9 mm, obteve-se os melhores resultados para Cd.

O comportamento do padrão e amostra para determinação de Cd foi semelhante em todas as distâncias avaliadas. Por outro lado, Ni não apresentou comportamento parecido entre padrão e amostra, apresentando diferença estatística ao se utilizar distância superior a 9 mm. Ao se utilizar 12 ou 15 mm, a massa característica foi cerca de 1,8 e 2,0 vezes maior que a massa característica da amostra. O comportamento entre padrão e amostra foram semelhante ao se utilizar

distâncias entre o queimador e o tubo atomizador de 3 a 9 mm. Além disto, a massa característica não teve diferença estatística entre 3 e 9 mm.

Ao se comparar os resultados obtidos entre padrão e amostra para determinação de Pb, percebe-se que as massas características são semelhantes (sem diferença estatística, ANOVA, com 95% de confiança) para distâncias entre 3 e 9 mm, sendo que nestas condições, foi obtido os menores valores de massa característica para padrão e amostra. Entretanto, ao se utilizar 12 ou 15 mm de distância, o padrão e amostra tiveram comportamento diferente, sendo que a massa característica do padrão foi cerca de 1,6 vezes maior que os valores obtidos para a amostra. Isto demonstra uma perda de sensibilidade para determinação de Pb nestas condições. Neste sentido, assim como para os demais analitos avaliados, as menores massas características foram obtidas ao se utilizar distâncias entre 3 e 9 mm. Além disto, nestas condições, Pb teve comportamento semelhante (sem diferença estatística) entre padrão e amostra nestas condições.

De maneira geral, para Cd, Ni e Pb, os melhores resultados foram obtidos ao se utilizar distâncias entre 3 e 9 mm, sendo que, nestas condições, as massas características foram as menores e não tiveram diferença estatística. Por outro lado, maiores distâncias demonstram não serem condições adequadas para a determinação, uma vez que a massa característica entre padrão e amostra são diferentes. Este comportamento pode ser explicado devido a variação de temperatura dentro do tubo atomizador, devido ao gradiente de temperatura da chama. Em distâncias menores (entre 3 e 9 mm), o atomizador está sobre a parte mais quente da chama, enquanto, em distâncias superiores a 9 mm, o tubo atomizador está em regiões mais frias da chama. Desta forma, para as demais avaliações do sistema proposto, foi utilizado como condição de compromisso, a distância entre o queimador e o tubo atomizador de 6,0 mm para todos os analitos.

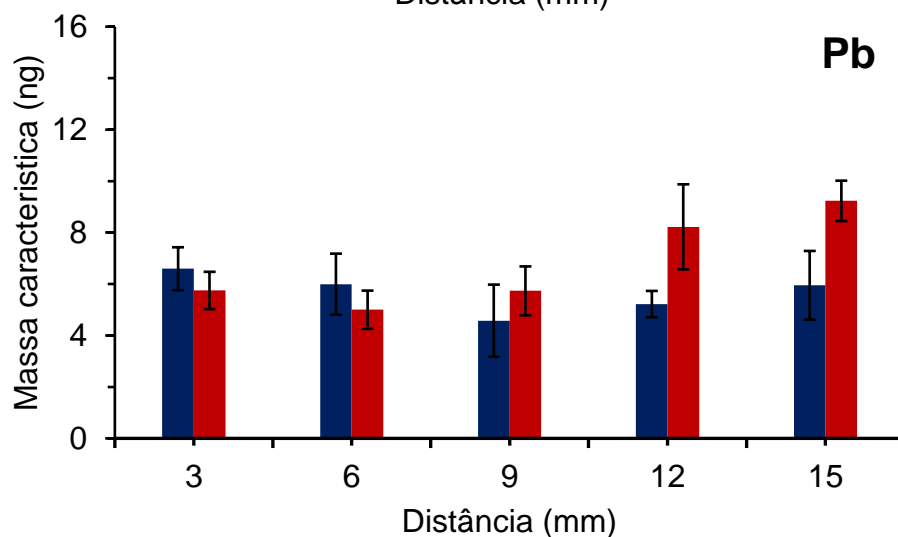
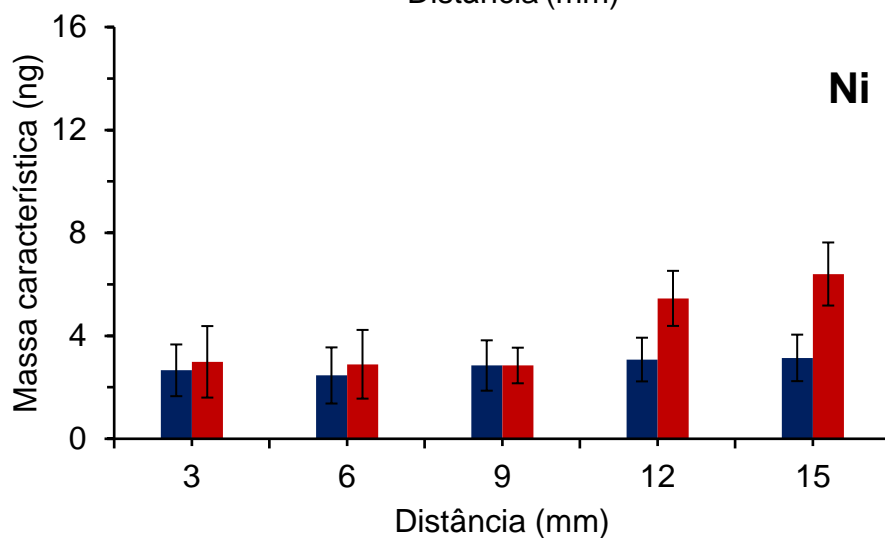
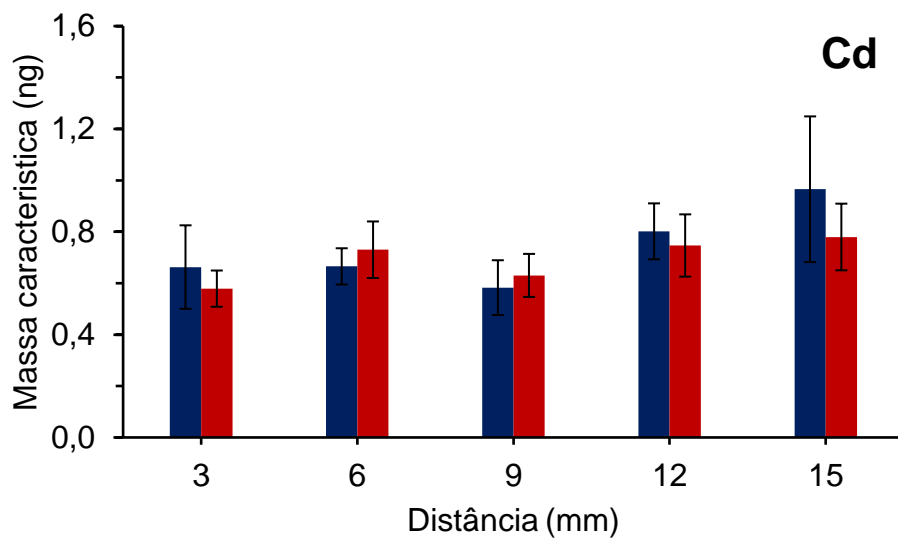


Figura 11. Avaliação da distância entre o queimador e o tubo atomizador. As barras azuis correspondem a amostra, enquanto as barras vermelhas correspondem ao padrão. Padrão: comprimido de grafite de aproximadamente 20 mg contendo 0,5 µg de Cd, Ni ou Pb. Amostra: Grafite A.

4.9 Avaliação da faixa linear de calibração para Cd, Ni e Pb

A avaliação do comportamento entre a concentração e o sinal analítico (no caso, absorvância integrada) é de extrema importância para conhecimento da faixa linear de calibração e da faixa de concentração que pode ser determinada com exatidão.⁶⁶ Para que seja feita esta avaliação, costuma-se utilizar padrões externos com concentração conhecida, a qual é introduzida no equipamento e o sinal analítico referente a respectiva concentração é registrado. Entretanto, para que seja possível realizar este procedimento de calibração e obter resultados exatos (sem diferença estatística), o comportamento similar entre os padrões da curva de calibração e as amostras deve ser semelhante. Ao se utilizar um espectrômetro de F AAS de forma convencional, costuma-se preparar a curva de calibração em uma solução ácida, similar a solução do extrato ou digerido da amostra, para que ambos tenham mesmo comportamento ao serem introduzidos na chama. Tendo em vista esta necessidade, devido à similaridade entre as matrizes carbonáceas avaliadas no presente trabalho, a grafite de alta pureza foi avaliada como carreador da solução padrão para calibração e quantificação de amostras de grafite e MWCNTs. Esta avaliação só foi possível devido as avaliações prévias de estequiometria da chama ar/acetileno, vazão de oxigênio e altura do queimador, das quais encontrou-se as condições mais adequadas para que o padrão e a amostra tivessem comportamento similar no sistema SS-FF AAS proposto.

Para a avaliação da faixa linear de calibração, foram preparadas soluções de referência com concentrações diferentes, de modo que fosse adicionado sempre 5 µL de solução padrão. Desta forma, toda a solução era absorvida pelo comprimido e a secagem ocorria mais rapidamente. Entretanto, em situações nas quais a quantidade de massa de analito adicionada era muito elevada, foi necessário fazer adições sucessivas de analito. A massa dos comprimidos de grafite de elevada pureza utilizados para esta avaliação foi de 32 ± 6 mg.

Para a avaliação da faixa linear de calibração, foram utilizadas as condições previamente otimizadas para cada analito. Dentre os analitos, Cd e Pb estavam em menor concentração em todas as amostras investigadas. Desta forma, a avaliação da faixa linear de calibração para estes analitos foi feita utilizando apenas o comprimento

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

de onda principal de cada um deles. Por outro lado, a concentração de Ni em algumas amostras de MWCNTs era muito elevada (na ordem de mg g^{-1}), necessitando da redução da sensibilidade para a quantificação. Portanto a avaliação da faixa linear de calibração para Ni foi feita utilizando o comprimento de onda principal (232,0 nm) e o secundário (341,5 nm), de forma que fosse possível adequar as condições de determinação de acordo com a concentração da amostra. Os resultados obtidos para cada analito está na Tabela 6.

Tabela 6. Faixa linear de calibração para Cd, Ni e Pb por SS-FF AAS.

| Analito, λ (nm) | Faixa avaliada (μg) | Faixa linear (μg) | Equação da reta | R^2 |
|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------|
| Cd, 228,0 | 0,05 – 15,0 | 0,05 – 10,0 | $y = 12,593 + 0,080x$ | 0,997 |
| Ni, 232,0 | 0,50 – 5,0 | 0,50 – 4,0 | $y = 0,298x - 0,031$ | 0,992 |
| Ni, 341,5 | 10,0 – 300 | 10,0 – 150 | $y = 0,048x + 0,005$ | 0,988 |
| Pb, 283,2 | 0,10 – 15,0 | 0,10 – 10,0 | $y = 0,779x + 0,002$ | 0,986 |

A faixa linear de calibração para Cd (228,0 nm) ficou entre 0,05 e 10 μg de analito. Com relação a linearidade para Ni utilizando o comprimento de onda principal (232,0 nm), a faixa linear de calibração ficou entre 0,5 e 4 μg , enquanto, para o comprimento de onda secundário (341,5 nm), a faixa linear ficou entre 10,0 e 150,0 μg . Por fim, para Pb, a faixa linear de calibração ficou entre 0,10 e 10 μg . Os valores de R^2 foram superiores a 0,980 para todas as curvas de calibração.

4.10 Avaliação da influência da massa de amostra na exatidão

A avaliação da influência da massa de amostra é um parâmetro comumente investigado quando se está otimizando um método por SS-GFAAS, devido aos diversos relatos na literatura que mencionam a influência da massa de amostra na determinação elementar.^{74, 75, 123} De acordo com a literatura, a quantidade de massa de amostra introduzida no atomizador do GFAAS pode conduzir a resultados superestimados, quando pequena quantidade de amostra é empregada, ou resultados subestimados para grande massa de amostra, mesmo se estiver dentro da faixa linear de calibração.¹²³

123. Belarra, M.A., Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, 52, 1855-1860.

Apesar da avaliação da massa de amostra ser geralmente feita durante o desenvolvimento de um método de determinação por GFAAS, ela nem sempre foi feita para determinações por técnicas de SS-FF AAS, conforme se pode observar em alguns trabalhos disponíveis na literatura.^{91, 92, 94} Entretanto, assim como na GFAAS, diversos autores comprovaram a influência da massa na exatidão dos resultados obtidos por SS-FF AAS.^{76, 84, 86} Tendo em vista esta necessidade, a investigação da quantidade de amostra que pode ser introduzida no sistema de SS-FF AAS é um dos parâmetro que foi avaliado para a quantificação das amostras. Para esta avaliação, massas de amostra entre 5,0 e 50 mg foram introduzidas no sistema e feita a determinação dos analitos. Os resultados desta avaliação estão na Figura 12.

É possível observar, para os três elementos que a massa de amostra não influenciou significativamente na etapa de determinação e os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa com relação ao valor de referência. Massas maiores que 50 mg não foram utilizadas para avaliação devido à dificuldade de introdução destas no sistema, enquanto massas menores que 5,0 mg não foram avaliadas devido a fragilidade dos comprimidos, os quais acabavam quebrando durante o manuseio entre a pesagem e a introdução na plataforma.

76. Henn, A.S., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2019, 147, 463-468.

84. Bizzi, C.A., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2010, 96, 64-70.

86. C. Campos, R., J. Curtius, A., e Berndt, H., *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 1990, 1, 66-71.

91. Govindaraju, K., Mevelle, G., e Chouard, C., *Chemical Geology*, 1971, 8, 131-137.

92. Govindaraju, K., Mevelle, G., e Chouard, C., *Analytical Chemistry*, 1974, 46, 1672-1675.

94. Kantor, T., Fodor, P., e Pungor, E., *Analytica Chimica Acta*, 1978, 102, 15-23.

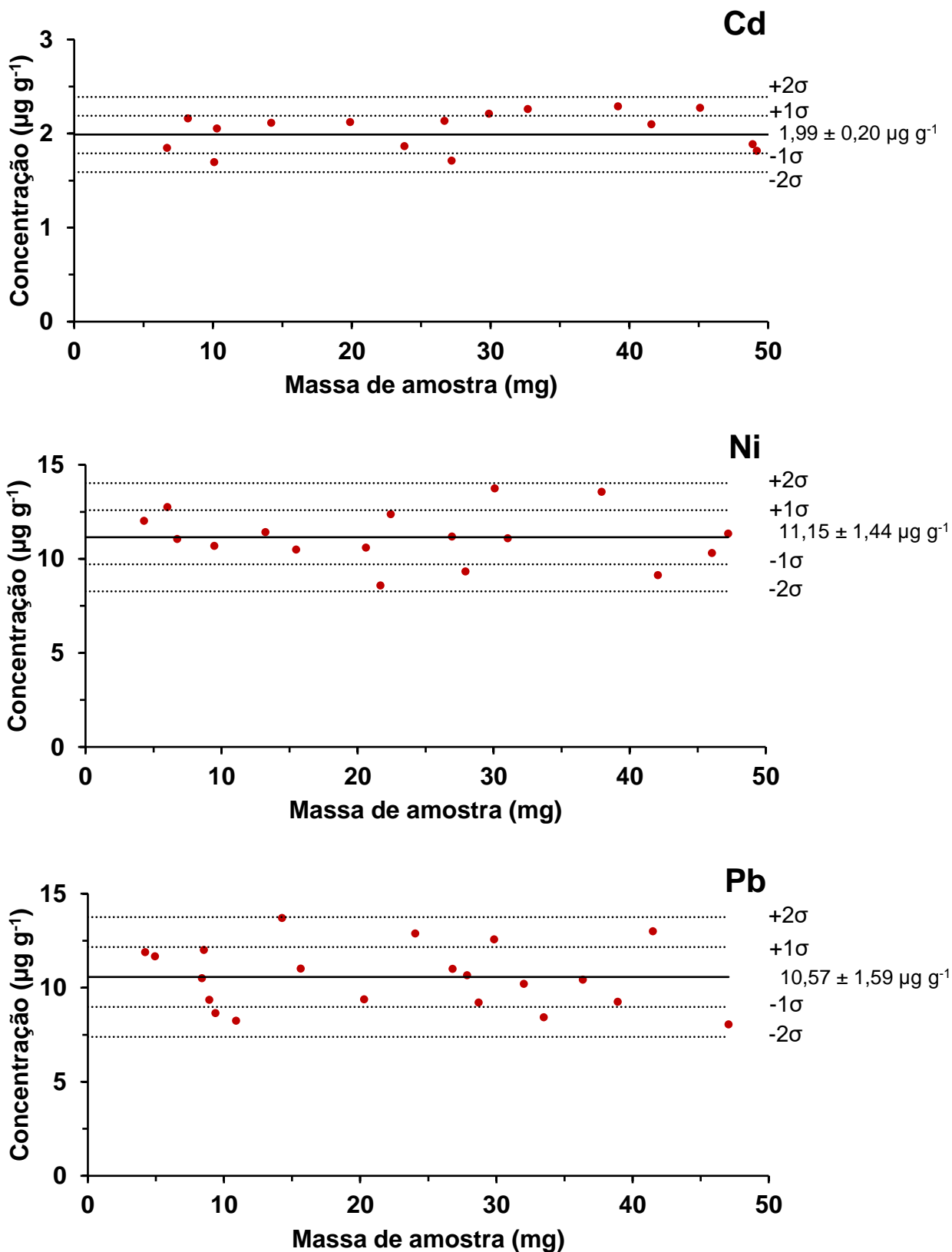


Figura 12. Avaliação influência da massa de amostra na determinação de Cd, Ni e Pb em amostras de grafite e CNTs. Cada ponto vermelho corresponde a uma determinação. O símbolo “ σ ” corresponde ao desvio padrão dos resultados.

4.11 Avaliação da exatidão

A avaliação da exatidão do procedimento proposto por SS-FF AAS foi feita com base na comparação estatística entre os resultados obtidos e os valores de referência, obtidos por ICP-MS após a decomposição das amostras. As amostras de grafite e MWCNT, foram decompostas por MIC, sendo que, para a combustão de cada uma delas, foram utilizadas condições experimentais diferentes. A massa de amostra e a solução absorvedora empregada para a combustão das amostras foram utilizadas conforme recomendado na literatura e estão resumidas na Tabela 7. As demais condições empregadas como pressão de O₂ e programa de aquecimento foram as mesmas para todas as amostras.

Tabela 7. Massa de amostra e solução absorvedora utilizada para a combustão das amostras de grafite e MWCNTs por MIC.

| Amostra | Massa (mg) | Solução Absorvedora (6 mL) | Determinação |
|-----------------------|------------|---|----------------|
| Grafite ²⁷ | 400 | HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ | ICP-OES/ICP-MS |
| MWCNT ³⁴ | 25 | HNO ₃ 10,8 e HCl 3 mol L ⁻¹ | ICP-OES/ICP-MS |

A combustão da grafite e do MWCNT por MIC foi completa, gerando uma solução limpa sem sobrenadante. Após a combustão, as amostras foram diluídas a 25 mL e armazenadas em frascos de polipropileno para posterior determinação. A determinação do teor de carbono dissolvido nos digeridos foi feita por ICP-OES. O espectrômetro foi calibrado entre 10 e 500 mg L⁻¹ de carbono (solução padrão preparada pela diluição do ácido cítrico em água), sendo utilizado Y (1 mg L⁻¹) como padrão interno. As soluções de calibração, bem como as amostras foram purgadas com Ar durante 2 minutos para remover o CO₂ dissolvido, conforme procedimento descrito na literatura.⁴⁹ O teor de carbono dissolvido determinado foi inferior a 100 mg L⁻¹, devido à elevada eficiência de digestão da fração orgânica da matriz. Este resultado é concordante com os valores descritos na literatura.

Cádmio, Ni e Pb foram determinados por SS-FF AAS utilizando as condições experimentais descritos na Tabela 8 e os resultados foram comparados com os valores obtidos por ICP-OES e ICP-MS (amostras digeridas). Durante a determinação

49. Bizzi, C.A., *et al.*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29, 332-338.

pelos métodos de referência, as amostras foram diluídas toda vez que a concentração determinada ultrapassou o último ponto da curva de calibração. Os resultados obtidos para Cd, Ni e Pb nas amostras de grafite e MWCNT estão na Tabela 9.

Foi possível fazer a determinação de Cd, Ni e Pb em todas as amostras por SS-FF AAS. Os valores de concentração dos analitos nas amostras de grafite ficaram na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ para todos os analitos, enquanto para os MWCNT, apenas a concentração de Cd e Pb ficaram nesta mesma ordem de grandeza. Por ser um resíduo de catalisador utilizado no processo de síntese dos MWCNT, a concentração determinada de Ni em MWCNTs esteve na ordem de percentual. Os valores de concentração da SS-FF AAS foram semelhantes (sem diferença estatística) aos os valores de referência, demonstrando a confiabilidade do método proposto. Os LDs para Cd, Ni e Pb foram na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, viabilizando a determinação destes analitos em altas concentrações e em níveis traço, como foi demonstrado neste trabalho. Todos os sinais analíticos foram integrados em até 60 s conforme ilustrado na Figura 15. Os sinais obtidos para as amostras (grafite e MWCNT) e padrão de Cd, Ni e Pb foram completamente integrados e retornaram a linha base, conforme pode se observar nas imagens da Figura 15. A altura dos sinais de fundo, em geral, foi inferior a 0,05 de absorvância, não ocasionando problemas de super correção (*overcorrection*).

Tabela 8. Condição experimental otimizada para determinação de Cd, Ni e Pb em grafite e CNTs por SS-FF AAS.

| Parâmetro | Condição otimizada | | |
|--|--------------------|---------------------|---|
| | Cd | Ni | Pb |
| Comprimento de onda para determinação em grafite (nm) | 228,0 | 232,0 | 283,2 |
| Comprimento de onda para determinação em CNTs (nm) | 228,0 | 341,5 | 283,2 |
| Estequiometria de chama (ar/acetileno, L h ⁻¹) | 430/100 | 430/100 | 400/120 |
| Vazão de O ₂ (L min ⁻¹) | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Distância entre o tubo atomizador e o queimador (mm) | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| Massa de amostra (mg) | Entre 5 e 50 mg | Entre 5 e 50 mg | Entre 5 e 50 mg |
| Calibração | Entre 0,2 e 5,0 µg | Entre 0,10 e 5,0 µg | Entre 0,5 e 4,0 µg (grafite); entre 10 e 150 µg (CNTs) |

Tabela 9. Valores de concentração e limites de detecção para Cd, Ni e Pb em amostras de grafite e MWNTC por SS-FF AAS e por ICP-OES e ICP-MS, após decomposição por MIC. Valores de média \pm desvio padrão.

| Amostra | ICP-OES ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | ICP-MS ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | | SS-FF AAS ($\mu\text{g g}^{-1}$) | | |
|--------------|----------------------------------|------------------|----------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------|----------------|
| | Cd | Ni | Pb | Cd | Ni | Pb | Cd | Ni | Pb |
| Grafite A | 0,59 \pm 0,13 | 8,46 \pm 0,70 | < 1,49 | 0,49 \pm 0,03 | 8,36 \pm 1,15 | 0,73 \pm 0,03 | 0,53 \pm 0,08 | 8,64 \pm 1,36 | < 0,84 |
| Grafite B | 2,08 \pm 0,31 | 12,7 \pm 1,0 | 11,0 \pm 0,8 | 2,04 \pm 0,18 | 13,5 \pm 0,5 | 10,3 \pm 0,2 | 1,98 \pm 0,29 | 11,4 \pm 1,0 | 10,6 \pm 1,0 |
| MWCNT A | < 0,57 | 7954 \pm 1210 | 22,9 \pm 2,4 | < 0,54 | ND | 21,7 \pm 1,5 | < 0,12 | 8270 \pm 1360 | 24,2 \pm 2,5 |
| MWCNT B | 56,4 \pm 3,4 | 20870 \pm 6080 | 38,0 \pm 7,1 | 58,8 \pm 3,0 | ND | 38,8 \pm 3,8 | 52,0 \pm 6,7 | 22500 \pm 3000 | 42,0 \pm 6,7 |
| MWCNT C | < 0,57 | 52,2 \pm 1,9 | < 2,72 | < 0,54 | 57,2 \pm 7,56 | < 1,27 | < 0,12 | 55,3 \pm 5,5 | < 0,84 |
| LD – Grafite | 0,160 | 0,139 | 1,49 | 0,026 | 0,043 | 0,116 | | 1,62 (I)* | |
| LD – MWCNTs | 0,57 | 3,911 | 2,72 | 0,54 | 2,85 | 1,27 | 0,12 | 4,20 (II)** | 0,84 |

ND: Não determinado.

* LD para Ni empregando o comprimento de onda principal.

** LD para Ni empregando o comprimento de onda secundário.

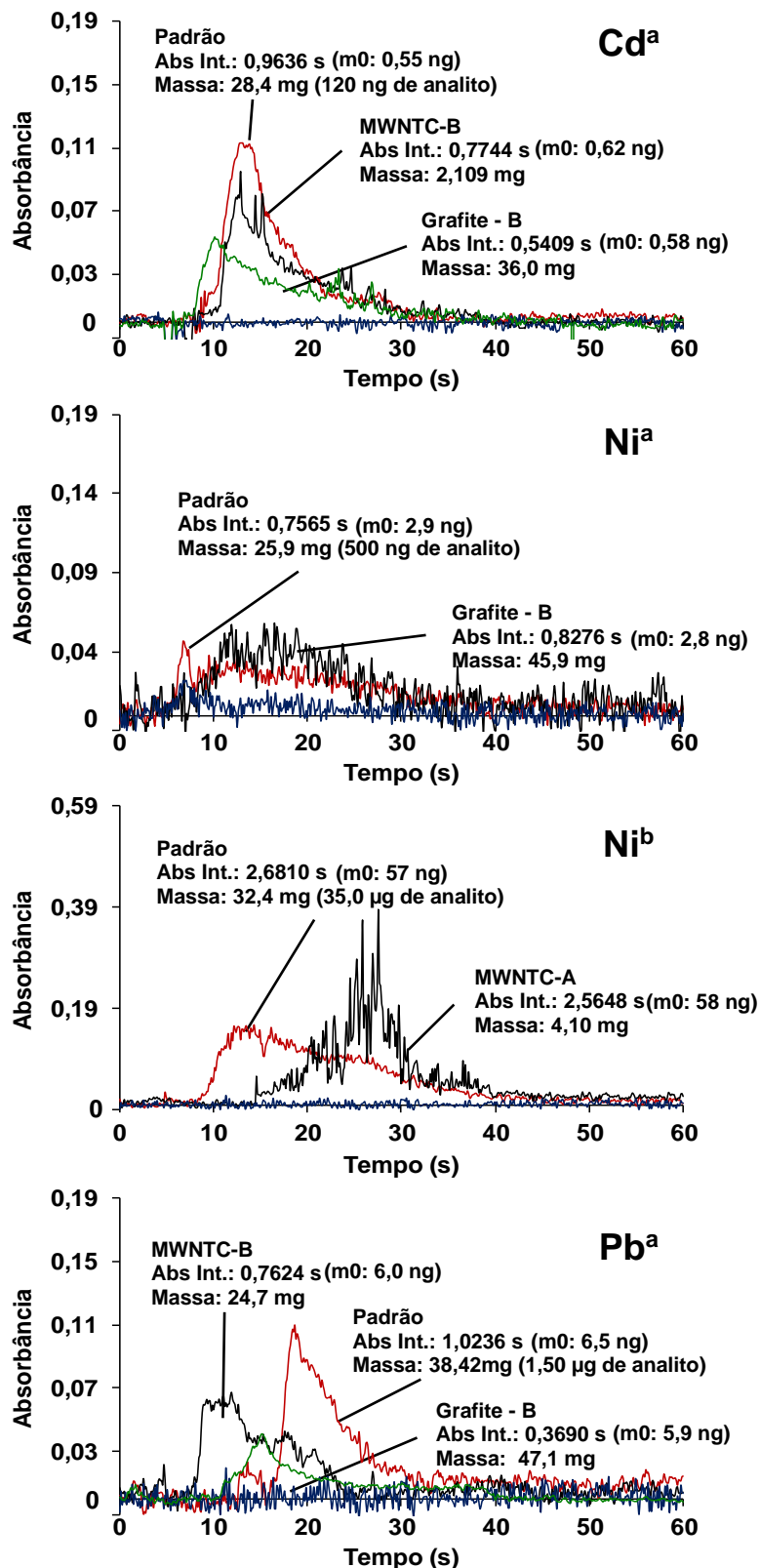


Figura 13. Sinal analítico para Cd (228,8 nm), Ni (232,0 e 341,5 nm) e Pb (283,3 nm) obtidos durante a quantificação para padrão e amostras. Os símbolos ^a e ^b indicam os comprimentos de onda principal e secundários, respectivamente. Vermelho: padrão; preto: MWNTC – B; verde: grafite b; azul: background (BG)

4.12 Carreamento dos analitos até a chama

Ao se utilizar o espectrômetro de F AAS de modo convencional, os elementos são introduzidos na chama, soluções as quais ao chegarem na chama sofrem os processos de dessolvatação e posterior atomização dos analitos.⁶⁶ Entretanto, a forma como os elementos chegam à chama e são atomizados no sistema proposto no presente trabalho é diferente e algumas considerações podem ser feitas com base nos experimentos realizados.

A utilização das amostras na forma de comprimido, permitiu obter-se uma combustão praticamente sem resíduo sólido remanescente. Além disto, ao se utilizar a amostra na forma de comprimido, a quantidade de massa que foi carregada em direção a chama é desprezível, e não pode ser quantificada. Desta forma, como a amostra não é carregada até o tubo atomizador, é possível concluir que os analitos chegam à chama como um composto químico e não no estado atômico fundamental. Esta informação foi obtida, de forma indireta durante a avaliação dos sistemas A, B e C.

Foi observado que o sistema A não apresentou nenhum sinal analítico para Cd, Co, Mo, Ni e Pb, independente da distância investigada entre a saída do tubo principal e o feixe óptico. Este foi o primeiro indício de que, se não estava havendo absorção atômica, era porque os elementos não estavam chegando ao feixe óptico na forma atômica, mesmo havendo chama para atomizá-los. Este mesmo experimento foi reproduzido com os outros demais sistemas (B e C). Entretanto, quando estes sistemas foram avaliados, a chama do espectrômetro foi mantida desligada para evitar que ocorresse a atomização pela chama. Tendo em vista que os elementos são carregados até a chama e direcionados diretamente para o feixe óptico, a ausência de sinal analítico demonstrou que estes elementos não chegam à chama na forma atômica. Sendo assim, pode-se concluir que no processo de absorção atômica por SS-FF AAS os elementos Cd, Co, Mo, Ni e Pb não chegam à chama na forma atômica, sendo necessário utilizar a chama do espectrômetro para atomizar os elementos. Além da chama do espectrômetro, é necessário utilizar um sistema de aprisionamento dos elementos (*atom trap*), para aumentar o tempo de permanência dos elementos na

66. Welz, B., Atomic absorption spectrometry. 1999, Alemanha, Wiley.

chama, permitindo que ocorra a atomização térmica e reduzindo a sua dispersão na chama, conforme demonstrado experimentalmente.

4.13 Comparação entre os métodos de referência e a SS-FF AAS

Para a determinação de Cd, Ni e Pb por ICP-OES e ICP-MS, empregando os métodos de referência, foi necessário decompor as amostras, conforme está descrito na literatura.^{27, 34} Estes métodos propõe o uso da MIC para a decomposição das amostras de grafite e CNTs. A MIC apresenta normalmente elevada eficiência de decomposição de matrizes orgânicas, emprega reagentes diluídos e possui baixo risco de perdas de analito ou contaminação por utilizar um sistema fechado para decomposição.

É evidente que a MIC se destaca como método de preparo de amostras quando comparada com métodos convencionais como a decomposição em bloco digestor ou até mesmo a digestão ácida com aquecimento micro-ondas. Entretanto, apesar das diversas vantagens, é importante observar que os métodos de preparo de amostras aumentam consideravelmente o tempo total da determinação dos analitos por técnicas espectrométricas. Além disto, os métodos de referência utilizam soluções ácidas como solução absorvedora, o que aumenta o consumo de reagentes (água ultrapura e ácidos) e conseqüentemente gera maior quantidade de resíduo quando comparado a SS-FF AAS.

4.13.1 Comparação entre a frequência analítica dos métodos de referência e da SS-FF AAS

A etapa de preparo de amostras por MIC, consistiu em confeccionar os comprimidos de amostra e inseri-los nos frascos de combustão com solução absorvedora, pressurizar o sistema a 20 bar com O₂, irradiar com micro-ondas para a combustão da amostra e refluxo da solução absorvedora, resfriar e diluir a solução. Todo este trabalho foi feito por um analista que necessitou pelo menos 55 min para realizar uma rodada de decomposição (aproximadamente 25 min) seguida de uma

27. Cruz, S.M., Schmidt, L., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2015, 123, 28-32.

34. Grinberg, P., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 105, 89-94.

etapa de descontaminação (aproximadamente 30 min) do sistema. Desta forma, para cada rodada, 1 amostra pode ser decomposta, sendo realizado uma decomposição de quatro replicatas (4 frascos contendo os comprimidos de amostra), mais quatro brancos analíticos, totalizando 8 frascos por rodada.

A determinação de Cd, Ni e Pb por ICP-OES ou ICP-MS nos digeridos, pode ser feita em poucos minutos, desde que o espectrômetro esteja previamente calibrado. Portanto, para a determinação de 8 digeridos (4 amostras e 4 brancos, os quais correspondem a 1 rodada), é necessário, pelo menos, 4 min (aproximadamente 30 s por cada digerido) desconsiderando tempo de lavagem entre uma amostra e outra e a possível necessidade de diluição adicionais, caso a concentração da amostra esteja acima da faixa linear de calibração. Desta forma, é possível calcular-se uma frequência analítica de aproximadamente 1 amostra por hora. Para esta estimativa, foi desconsiderado para o cálculo, diversas etapas as quais consomem tempo durante o preparo de amostra e a etapa de determinação dos analitos, por serem susceptíveis a grandes variações de tempo, devido principalmente a agilidade do analista em executar as operações mencionadas. Dentre as etapas desconsideradas para o cálculo da frequência analítica, destacam-se o tempo de prensagem dos comprimidos da amostra, o preparo da solução absorvedora, a montagem e pressurização do sistema, lavagem, rotulagem e armazenamento das soluções, dentre outras mencionadas anteriormente.

Apesar da MIC ser um dos melhores métodos de preparo de amostras da atualidade para a posterior determinação elementar por técnicas espectrométricas, a determinação por métodos de amostragem de sólidos, como SS-FF AAS, sempre será uma alternativa interessante, devido a eliminação da etapa de preparo de amostras. Para a determinação de Cd, Ni e Pb nas amostras de material carbonáceo, foi necessário prensar as amostras na forma de comprimido, alocar na plataforma de quartzo, adicionar etanol sobre a amostra, dar ignição e obter o sinal analítico no espectrômetro (60 s por comprimido). Diferentemente do tempo desconsiderado para realizar algumas operações práticas na MIC, as quais podem aumentar significativamente o tempo total da análise de uma amostra, na SS-FF AAS, algumas etapas são pouco significantes com relação ao consumo de tempo porque podem ser feitas em poucos segundos. Desta forma podem ser ignoradas para o cálculo da frequência de análise. Dentre estas etapas ignoradas para o cálculo de frequência

analítica se destacam a prensagem dos comprimidos, a introdução e a ignição da amostra no sistema. Além disto, assim como nos métodos de referência, o tempo de calibração foi desconsiderado.

Devido ao equipamento de F AAS ser monoelementar, a determinação de Cd, Ni e Pb em uma amostra precisa ser feita de forma individual (um elemento por vez). Assim, para a determinação dos três analitos, foram utilizados doze comprimidos (4 por analito) e foram feitas doze determinações do branco analítico (4 por analito). Estas condições para determinação foram as mesmas utilizadas para o cálculo de frequência de análise dos métodos de referência. Desta forma, é possível afirmar que, Cd, Ni e Pb podem ser determinados em cerca de 2,5 amostras por hora, empregando a SS-FF AAS. Apesar da SS-FF AAS ser uma técnica monoelementar, esta apresenta elevada frequência analítica quando comparada com os métodos propostos na literatura (MIC seguido de ICP-OES/ICP-MS) para grafite e MWCNT.

4.13.2 A geração de resíduo dos métodos de referência

Um outro aspecto que deve ser considerado na comparação entre os métodos utilizados neste trabalho para a determinação dos analitos é a geração de resíduos. Os métodos de MIC, propostos na literatura, fazem uso de 6 mL de solução absorvedora, que corresponde ao volume mínimo recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas para que se possa operar o equipamento. Além disto, as descontaminações dos frascos de combustão são feitas com 6 mL de HNO₃ concentrado (14,4 mol L⁻¹). É necessário que se faça a descontaminação com ácido concentrado para que se tenha uma elevada eficiência na limpeza do material e por consequência, se obtenha baixos valores de branco, que refletirão diretamente no LD do método. O volume gasto de cada reagente para uma rodada de combustão (1 amostra com 4 replicatas e 4 brancos), seguida de uma etapa de descontaminação, está expresso na Tabela 10. O volume de água ultrapura utilizada para lavar os frascos depois da descontaminação foi omitido do cálculo, uma vez que este volume não costuma ser mensurado e pode variar. Além disto, é importante destacar que,

27. Cruz, S.M., *et al.*, *Microchemical Journal*, 2015, 123, 28-32.

34. Grinberg, P., *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 105, 89-94.

para as combustões, foi utilizado ácido destilado como solução absorvedora, enquanto para as descontaminações foi empregado ácido não destilado (P.A.)

Tabela 10. Volume gasto (mL) de cada reagente para preparo da solução absorvedora e descontaminação dos frascos referente à decomposição de uma amostra.

| Amostra | HNO ₃ 14,4 mol L ⁻¹ | | HCl 12,3 mol L ⁻¹ | H ₂ O |
|-----------------------|---|------|------------------------------|------------------|
| | Destilado | P.A. | Destilado | Ultrapura |
| Grafite ²⁷ | 13,3 | 48,0 | 0,0 | 186,7 |
| MWCNTs ³⁴ | 36,0 | 48,0 | 12,0 | 152,0 |

Apesar da MIC geralmente utilizar uma quantidade menor de reagentes, quando comparado a métodos convencionais que utilizam grandes volumes de ácidos concentrados, como MAD ou digestão em bloco, ainda assim tem-se uma grande geração de resíduos quando comparado a métodos de amostragem de sólidos, como a SS-FF AAS.

4.14 Os doze princípios da química analítica verde: A relação entre os princípios e o método proposto

Para observar se o método proposto atende as exigência dos princípios da GAC, cada um dos itens listados no tópico 2.16 foram discutidos individualmente para verificar quais foram atendidos. É importante destacar que, a partir desta observação, não é possível concluir se a SS-FF AAS é verde, porque os princípios da GAC não propõem nenhuma métrica para esta finalidade. Estes apenas recomendam condições a serem seguidas para viabilizar uma metodologia mais ambientalmente correta.¹¹⁷

4.14.1 Primeiro princípio: Técnicas que empregam análise direta devem ser aplicadas ao invés de técnicas que utilizem preparo de amostra

Tendo em vista os problemas relacionados a combustão das amostras diretas (na forma de pó), foi necessário convertê-las em comprimidos para que fosse feita as determinações. Desta forma, este preceito foi parcialmente atendido porque foi

117. Galuszka, A., *et al.*, Trends in Analytical Chemistry, 2012, 37, 61-72.

possível fazer a determinação de Cd, Ni e Pb nas amostras sólidas, sem a necessidade de uma etapa prévia de decomposição de amostra. Entretanto, foi necessário prensar em formato de comprimido. Cabe destacar que, para este procedimento, apenas energia mecânica foi utilizada.

4.14.2 Segundo princípio: Mínimo consumo de amostra

Este preceito foi atendido porque ao se utilizar a SS-FF AAS, a quantidade de massa de amostra utilizada (entre 5,0 e 50 mg) é inferior a massa utilizada pela MIC na decomposição de grafite (400 mg por amostra) e pode ser inferior a massa nanotubos de carbono decomposta por MIC (25 mg por amostra). É importante mencionar que, mesmo utilizando pequena massa de amostra, não houve prejuízo no LD atingido pela SS-FF AAS, que foi na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo possível determinar Cd, Ni e Pb em todas as amostras.

4.14.3 Terceiro princípio: Determinação *in situ*

Tendo em vista que as amostras precisam ser convertidas em comprimidos e posteriormente introduzidas no sistema de SS-FF AAS, este preceito não pode ser atendido pelo método proposto.

4.14.4 Quarto princípio: Integração dos processos analíticos e redução do uso de reagentes

Este preceito foi atendido porque um sistema de combustão de amostras foi hifenado ao espectrômetro de F AAS, viabilizando a determinação dos elementos de forma rápida e eficiente, sem a necessidade de grandes volumes de reagentes. Para este procedimento, os únicos reagentes utilizados foram O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ para a combustão da amostra e condução dos vapores com os analitos até a chama, composta por C_2H_2 .

4.14.5 Quinto princípio: Métodos automatizados e miniaturizados devem ser escolhidos

Apesar de em primeiro momento o método proposto ter sido desenvolvido manualmente, é possível se desenvolver um sistema automatizado de introdução de amostras e combustão. Porém, este princípio não foi atendido durante o desenvolvimento do trabalho.

4.14.6 Sexto princípio: Derivatização deve ser evitada

Este preceito foi atendido porque não foi necessário etapa de derivatização para a determinação dos analitos

4.14.7 Sétimo princípio: Geração de uma grande quantidade de resíduos deve ser evitada

Este preceito foi atendido porque o método proposto não gera resíduo líquido, uma vez que não é necessário a utilização de reagentes e a amostra é convertida majoritariamente a CO₂ e H₂O durante a etapa de determinação.

4.14.8 Oitavo princípio: Métodos multi-analito são preferíveis ao invés de um analito por vez

Apesar de métodos de preparo de amostras e técnicas de determinação multi-elementar serem mais interessantes, não foi possível fazer a determinação de mais de um elemento por vez porque o espectrômetro utilizado era um modelo fonte de linhas.

4.14.9 Nono princípio: O uso de energia deve ser minimizado

Este preceito foi atendido porque a determinação por análise direta consumiu menos energia elétrica que os equipamentos utilizados para a determinação das

124. Analytik-Jena, AAS Vario 6 - Atomic Absorption Spectrometer: Operating manual, 2001.

amostras digeridas. Para a análise direta, se utilizou uma balança de 5 W de potência e um espectrômetro de F AAS de 1365 W de potência.¹²⁴ Por outro lado, para a decomposição por MIC, o forno de micro-ondas tem 1400 W de potência, enquanto o ICP-OES e ICP-MS tem 1300 e 1400 W de potência, respectivamente. É importante destacar que a energia gasta para destilar e ultra purificar a água, bem como destilar os ácidos por processo *sub-boiling* foram omitidos desta análise. Mesmo assim, fica evidente que o método proposto utiliza menos energia elétrica que os métodos de referência.

4.14.10 Décimo princípio: Reagentes obtidos de fontes renováveis devem ser preferíveis

Este preceito foi parcialmente atendido. Dentre os poucos reagentes utilizados, o etanol empregado para iniciar a combustão veio de origem de destilação de resíduos. Entretanto, o acetileno utilizado no espectrômetro não é proveniente de fonte renovável.

4.14.11 Décimo primeiro princípio: Reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos

Este preceito foi atendido, porque não foram utilizados reagentes tóxicos.

4.14.12 Décimo segundo princípio: A segurança do operador deve ser priorizada

Este preceito foi parcialmente atendido porque o método proposto apresenta baixos riscos ao operador. Dentre os possíveis riscos, pode-se citar o risco de corte em caso de quebra do sistema de quartzo, risco de queimadura em caso de contato com as partes quentes do sistema de quartzo que estava exposta a chama e o risco de choque elétrico, caso entre em contato com os eletrodos durante a ignição da amostra. Sendo assim, desde que estas situações sejam evitadas, os riscos ao operador podem ser considerados baixos.

4.16 O método proposto é realmente verde?

Apesar da breve análise de cada um dos itens da GAC com relação ao método proposto, não é possível afirmar se a metodologia pode ser considerada verde. Para isto, é necessário mensurar o quão verde é a SS-FF AAS na determinação de Cd, Ni e Pb e compará-la aos métodos de referência, para evitar subjetividades. Sendo assim, a eco-escala analítica, proposta por Galuszka, A. e colaboradores¹¹⁷ foi utilizada para comparar as metodologias de referência com a SS-FF AAS.

Para calcular o valor de eco-escala analítica dos métodos de referência e comparar com a SS-FF AAS, foram utilizados os dados da Tabela 9. Os valores de PPs e o valor da eco-escala analítica para cada parâmetro dos métodos está apresentado na Tabela 11. É importante destacar que, os autores desta metodologia não levaram em consideração o consumo de reagentes gasosos, como os utilizados para operar os equipamentos, nem citam como devem ser procedidos os cálculos em caso de emissão de resíduos gasosos (como CO₂, por exemplo). Entretanto, no presente trabalho, foi considerado o consumo dos gases para cada metodologia (acetileno, argônio e oxigênio) e a quantidade de CO₂ gerada na SS-FF AAS, levando em consideração a determinação dos analitos para cada amostra. Este critério mais rigoroso foi adotado para que o valor de eco-escala analítica represente melhor a realidade de cada metodologia.

Para poder expressar a quantidade consumida de gás, foi utilizada a massa ao invés do volume, uma vez que este parâmetro não depende da pressão. Para os cálculos da massa de gases consumida, utilizou-se a equação dos gases ideais, sendo que a temperatura utilizada para os cálculos foi de 25 °C (293,15 K). Para estimar a massa de acetileno, foi feito o cálculo empregando a condição que mais consome este gás (400/120, ar/acetileno). Esta mesma lógica foi utilizada para os demais gases. A partir da massa de cada gás consumido, foi estimado os pontos de penalidade, da mesma forma como foi feito para os demais reagentes.

O consumo de energia de cada metodologia foi estimado pela medida de kWh consumida por cada equipamento, empregando um wattímetro digital. Cada

117. Galuszka, A., *et al.*, Trends in Analytical Chemistry, 2012, 37, 61-72.

equipamento eletrônico que excede 0,1 kWh recebe os PPs, que no final são somados aos demais.

Com relação ao resíduo gerado, foi considerado o volume final dos digeridos para as metodologias de referência. Para a SS-FF AAS, foi calculado a massa de CO₂ gerada após a combustão da mínima (5 mg) e máxima massa de amostra (50 mg), considerando-se uma combustão completa, sem a formação de CO ou fuligem, como demonstra a reação química a seguir: $1 \text{ C}(\text{graf}) + 1 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 1 \text{ CO}_2(\text{g})$. Entretanto, para o cálculo de PPs, foi utilizado o valor referente a maior massa de amostra.

Para o cálculo da eco-escala analítica, o total de PPs relacionado a quantidade de reagentes (Q-PPs) e a periculosidade dos reagentes (P-PPs) foi multiplicada entre si, sendo que o resultado foi multiplicado pelo número de pictogramas de cada reagente, conforme recomendado pelo autor da escala.¹¹⁷ Para este cálculo, foram considerados os volumes de reagentes apresentados na Tabela 8. Com relação a periculosidade dos reagentes, foram utilizadas as informações do sistema globalmente harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS).¹²⁵

Com relação ao gasto de energia elétrica e ao risco ocupacional, os três métodos receberam a mesma quantidade de PPs. Entretanto, é importante destacar que, quando comparado aos métodos de referência, o método proposto por SS-FF AAS consome uma quantidade menor de energia elétrica.

A partir dos valores calculados de eco-escala analítica, pode-se observar que as metodologias de referência, bem como a metodologia proposta por SS-FF AAS são consideradas adequadas e verdes.¹¹⁶ Entretanto, a metodologia proposta tem um valor de eco-escala analítica superior as metodologias de referência, podendo ser considerada o método mais verde de todos, de acordo com a métrica proposta por Galuszka, A. e colaboradores.¹¹⁷

116. Kurowska-Susdorf, A., Trends in Analytical Chemistry, 2019, 111, 185-196.

117. Galuszka, A., *et al.*, Trends in Analytical Chemistry, 2012, 37, 61-72.

125. United Nations, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), USA, 2019.

Tabela 11. Pontos de penalidade e valores de eco-escala analítica.

| Parâmetro | MIC – Grafite | MIC – MWNTCs | SS-FF AAS |
|--------------------------------|--|--|---|
| Acetileno | Não utilizado | Não utilizado | Quantidade: 2 PPs (60 g); Periculosidade: 2 PPs (muito perigoso); Pictogramas: 2 PPs (gás inflamável sob pressão). |
| Ácido clorídrico | Não utilizado | Quantidade: 2 PPs (12 mL); Periculosidade: 2 PPs (muito perigoso); Pictogramas: 2 PPs (corrosivo e extremamente tóxico). | Não utilizado |
| Ácido nítrico | Quantidade: 2 PPs (61,3 mL); Periculosidade: 2 PPs (muito perigoso); Pictogramas: 2 PPs (corrosivo e extremamente tóxico). | Quantidade: 2 PPs (84 mL); Periculosidade: 2 PPs (muito perigoso); Pictogramas: 2 PPs (corrosivo e extremamente tóxico). | Não utilizado |
| Argônio | Quantidade: 3 PPs (113 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso) Pictogramas: 1 PP (gás sob pressão). | Quantidade: 3 PPs (113 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 1 PP (gás sob pressão). | Não utilizado |
| Nitrato de amônio | Quantidade: 1 PPs (0,192 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 1 PP (comburente). | Quantidade: 1 PPs (0,192 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 1 PP (comburente). | Não utilizado |
| Oxigênio | Quantidade: 1 PP (2,07 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 2 PPs (gás comburente sob pressão). | Quantidade: 1 PP (2,07 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 2 PPs (gás comburente sob pressão); | Quantidade: 1 PPs (32,0 g); Periculosidade: 1 PP (pouco perigoso); Pictogramas: 2 PPs (gás comburente sob pressão); |
| Consumo de energia por amostra | Forno de micro-ondas: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh); ICP-OES ou ICP-MS: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh). | Forno de micro-ondas: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh); ICP-OES ou ICP-MS: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh). | Sistema de ignição: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh); FAAS: 1 PP ($\leq 1,5$ kWh). |
| Risco ocupacional | Emissão de NOx: 3 PPs | Emissão de NOx: 3 PPs | Emissão de CO ₂ : 3 PPs |
| Resíduo Gerado | Solução ácida: 5 PPs (> 10 mL de HNO ₃) | Solução ácida: 5 PPs (> 10 mL de HNO ₃ e HCl) | CO ₂ : 3 PPs (entre 0,439 e 4,39 g) |
| Tratamento do resíduo | Degradado: 1 PP | Degradado: 1 PP | Nenhum: 3 PPs |
| Somatório (PPs) | 25 | 33 | 21 |
| Eco-escala analítica | 75 | 67 | 79 |

5 CONCLUSÕES

Um método de SS-FF AAS foi investigado com o objetivo de se determinar Cd, Co, Mo, Ni e Pb em amostras de grafite e MWCNT. Entretanto, não foi possível realizar a determinação de Co e Mo nas amostras devido à ausência de sinal analítico dos analitos nas amostras. Neste sentido, foi desenvolvido um método para determinação de Cd, Ni e Pb nestas amostras com exatidão dos resultados e RSD inferior a 16%. Dentre as vantagens do método proposto se destacam a elevada frequência analítica (2,5 amostras determinadas por hora), baixos LDs (na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$) e fácil calibração do espectrômetro empregando grafite como carreador da solução padrão.

A exatidão da SS-FF AAS foi avaliada pela comparação dos resultados com os valores obtidos por ICP-OES e ICP-MS após a decomposição por MIC. Apesar da elevada eficiência de digestão das amostras (teor de carbono dissolvido determinado foi inferior a 100 mg L^{-1}), os métodos de referência utilizados são morosos, consumindo em torno de 55 min para o preparo cada amostra (decomposição e descontaminação do material utilizado para combustão). Além desta desvantagem, para a decomposição da grafite, 13,3 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ (destilado) e 186,7 mL de H_2O (ultrapura) foram utilizados como solução absorvedora por rodada (1 amostra: 4 replicatas e 4 brancos), enquanto para a decomposição da MWCNTs, 36 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ (destilado) com 186,7 mL de H_2O (ultrapura) e 12 mL de HCl $12,3 \text{ mol L}^{-1}$ (destilado) foram utilizados como solução absorvedora em cada rodada. Para a descontaminação dos oito frascos e suportes, foi utilizado 48 mL de HNO_3 $14,4 \text{ mol L}^{-1}$ (P.A.). Este grande volume de reagente, destilados ou de grau P.A., vai contra os princípios da química analítica verde.

Além das vantagens mencionadas, o método de determinação por SS-FF AAS atendeu a seis princípios da química analítica verde, sendo eles, o baixo consumo de amostra (segundo princípio), a integração dos processos analíticos e redução do uso de reagentes (quarto princípio), não utilização de etapa de derivatização (sexto princípio), baixa geração de resíduo (sétimo princípio), minimização do consumo de energia (nono princípio) e a não utilização de reagentes tóxicos ou perigosos (décimo primeiro princípio). Com relação ao primeiro princípio, cabe destacar que, apesar das amostras terem sido prensadas mecanicamente em formato de comprimido, não houve necessidade de nenhum outro preparo de amostras adicional. Além disto, o método proposto obteve o valor de 79 na eco-escala analítica proposta por Galuszka,

A. e colaboradores, sendo considerada mais verde do que as metodologias de referência.¹¹⁷

Neste sentido, com base nos resultados obtidos, o procedimento proposto por SS-FF AAS foi adequado para a determinação de Cd, Ni e Pb em amostra de grafite e MWCNTs, com elevada frequência analítica e baixos LDs, podendo ser aplicada em análises de rotina para o controle de qualidade de ambos os materiais, sendo um método mais verde que os métodos de referência disponíveis na literatura.

6 REFERÊNCIAS

1. Hirsch, A., *The era of carbon allotropes*. Nature Materials, 2010, **9**, 868-870.
2. Sampaio, J.A., Andrade, M.C., Paiva, P.R.P., e Dutra, A.J.B., *Rochas e minerais industriais*. CETEM, 2005, 471-488.
3. Ma, C., Zhao, Y., Li, J., Song, Y., Shi, J., Guo, Q., e Liu, L., *Synthesis and electrochemical properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries*. Carbon, 2013, **64**, 553-556.
4. Long, M.e Stahl, M., *Synthesis, physical and chemical properties, and potential applications of graphite fluoride fibbers*. National Aeronautics and Space Administration, 1987, 1-14.
5. *International Atomic Energy Agency, High temperature gas cooled reactor fuels and materials - IAEA-TECDOC-1645*. 2010.
6. Bianco, A., Kostarelos, K., e Prato, M., *Applications of carbon nanotubes in drug delivery*. Current Opinion in Chemical Biology, 2005, **9**, 674-679.
7. Thostenson, E.T., Ren, Z., e Chou, T.-W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001, **61**, 1899-1912.
8. Raphey, V.R., Henna, T.K., Nivitha, K.P., Mufeedha, P., Sabu, C., e Pramod, K., *Advanced biomedical applications of carbon nanotube*. Materials Science and Engineering: C, 2019, **100**, 616-630.
9. Saeed, K.e Khan, I., *Carbon nanotubes-properties and applications: a review*. Carbon letters, 2013, **14**, 131-144.
10. Ambrosi, A., Chua, C.K., Khezri, B., Sofer, Z., Webster, R.D., e Pumera, M., *Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, **109**, 12899-12904.
11. Ambrosi, A., Chee, S.Y., Khezri, B., Webster, R.D., Sofer, Z., e Pumera, M., *Metallic impurities in graphenes prepared from graphite can dramatically influence their properties*. Angewandte Chemie International Edition, 2012, **51**, 500-503.
12. Chee, S.Y.e Pumera, M., *Metal-based impurities in graphenes: application for electroanalysis*. Analyst, 2012, **137**, 2039-2041.

13. Miller, I.M. e Sutton, K., *An experimental study of the oxidation of graphite in high-temperature supersonic and hypersonic environments*. National Aeronautics and Space Administration, 1966, 1-43.
14. Maahs, H.G. e Schryer, D.R., *Chemical impurity data on selected artificial graphites with comments on the catalytic effect of impurities on oxidation rate*. National Aeronautics and Space Administration, 1967, 1-30.
15. Wei, M.H. e Sun, X.M., *Experiment and simulation of graphite oxidation for HTR*. Yuanzineng Kexue Jishu/Atomic Energy Science and Technology, 2013, **47**, 1620-1623.
16. Xiaowei, L. e Jean-Charles, R., *Research of oxidation properties of graphite used in HTR-10*. Institute of Nuclear and New Energy Technology, 2012, 20-45.
17. Wissler, M., *Graphite and carbon powders for electrochemical applications*. Journal of Power Sources, 2006, **156**, 142-150.
18. Jara, A.D., Betemariam, A., Woldetinsae, G., e Kim, J.Y., *Purification, application and current market trend of natural graphite: A review*. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, **29**, 671-689.
19. Jones, C.P., Jurkschat, K., Crossley, A., Compton, R.G., Riehl, B.L., e Banks, C.E., *Use of high-purity metal-catalyst-free multiwalled carbon nanotubes to avoid potential experimental misinterpretations*. Langmuir, 2007, **23**, 9501-9504.
20. Banks, C.E., Crossley, A., Salter, C., Wilkins, S.J., e Compton, R.G., *Carbon nanotubes contain metal impurities which are responsible for the "electrocatalysis" seen at some nanotube-modified electrodes*. Angewandte Chemie International Edition, 2006, **45**, 2533-2537.
21. Costa, P.M.F.J., Coleman, K.S., e Green, M.L.H., *Influence of catalyst metal particles on the hydrogen sorption of single-walled carbon nanotube materials*. Nanotechnology, 2005, **16**, 512-517.
22. Bobenko, N.G., Egorushkin, V.E., Melnikova, N.V., e Ponomarev, A.N., *Are carbon nanotubes with impurities and structure disorder metals or semiconductors?* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, **60**, 11-16.

23. Yang, K.X., Kitto, M.E., Orsini, J.P., Swami, K., e Beach, S.E., *Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICPMS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, **25**, 1290-1297.
24. Hashitani, H., Izawa, K., Yoshida, H., e Adachi, T., *Spectrophotometric determination of traces of sulfur in graphite after wet oxidation decomposition*. Bunseki kagaku, 1986, **35**, 916-919.
25. Thangavel, S., Dash, K., Dhavile, S.M., e Sahayam, A.C., *Determination of trace levels of boron in graphite powder by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)*. Analytical Methods, 2013, **5**, 5799-5803.
26. Watanabe, M.e Narukawa, A., *Determination of impurity elements in high purity graphite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave decomposition*. Analyst, 2000, **125**, 1189-1191.
27. Cruz, S.M., Schmidt, L., Dalla Nora, F.M., Pedrotti, M.F., Bizzi, C.A., Barin, J.S., e Flores, E.M.M., *Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS*. Microchemical Journal, 2015, **123**, 28-32.
28. Bizzi, C.A., Cruz, S.M., Schmidt, L., Burrow, R.A., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., e Flores, E.M.M., *Maxwell–Wagner effect applied to microwave-induced self-ignition: a novel approach for carbon-based materials*. Analytical Chemistry, 2018, **90**, 4363-4369.
29. Ayouni-Derouiche, L., Méjean, M., Gay, P., Milliand, M.-L., Lantéri, P., Gauthier, L., e Flahaut, E., *Development of efficient digestion procedures for quantitative determination of cobalt and molybdenum catalyst residues in carbon nanotubes*. Carbon, 2014, **80**, 59-67.
30. Ge, C., Lao, F., Li, W., Li, Y., Chen, C., Qiu, Y., Mao, X., Li, B., Chai, Z., e Zhao, Y., *Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: Efficacy of different pretreatment protocols for icpms spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2008, **80**, 9426-9434.
31. Patole, S.P., Simões, F., Yapici, T.F., Warsama, B.H., Anjum, D.H., e Costa, P.M.F.J., *An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion methods for determining elemental impurities in carbon*

- nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry.* Talanta, 2016, **148**, 94-100.
32. Zeisler, R., Paul, R.L., Oflaz Spatz, R., Yu, L.L., Mann, J.L., Kelly, W.R., Lang, B.E., Leigh, S.D., e Fagan, J., *Elemental analysis of a single-wall carbon nanotube candidate reference material.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **399**, 509-517.
 33. Mortari, S.R., Cocco, C.R., Bartz, F.R., Dressler, V.L., e Flores, E.M.M., *Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La- and Ni-based carbon nanotubes.* Analytical Chemistry, 2010, **82**, 4298-4303.
 34. Grinberg, P., Sturgeon, R.E., Diehl, L.O., Bizzi, C.A., e Flores, E.M.M., *Comparison of sample digestion techniques for the determination of trace and residual catalyst metal content in single-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma mass spectrometry.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, **105**, 89-94.
 35. Atkins, P.W., Overton, T. L., Rourke, J. P. , Weller, M. T., Armstrong, F. A., *Inorganic Chemistry, 6ª Edição.* 2014.
 36. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., e Smalley, R.E., *C60: Buckminsterfullerene.* Nature, 1985, **318**, 162-163.
 37. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature, 1991, **354**, 56-58.
 38. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., e Firsov, A.A., *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004, **306**, 666-669.
 39. Atkins, P.W. e Jones, L., *Princípios de química - questionando a vida moderna e o meio ambiente.* 2018: Bookman.
 40. Klein, C. e Dutrow, B., *Manual de ciência dos minerais, 23 edição.* 2012: Bookman.
 41. *U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries.* 2019.
 42. Venkataraman, A., Amadi, E.V., Chen, Y., e Papadopoulos, C., *Carbon nanotube assembly and integration for applications.* Nanoscale Research Letters, 2019, **14**, 1-47.
 43. Ebbesen, T.W. e Ajayan, P.M., *Large-scale synthesis of carbon nanotubes.* Nature, 1992, **358**, 220-222.

44. Vander Wal, R.L., Berger, G.M., e Ticich, T.M., *Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation*. Applied Physics A, 2003, **77**, 885-889.
45. Yudasaka, M., Kikuchi, R., Ohki, Y., Ota, E., e Yoshimura, S., *Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation*. Applied Physics Letters, 1997, **70**, 1817-1818.
46. Dai, H., *Nanotube growth and characterization*, in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 2001, Springer: Alemanha. p. 29-53.
47. Flores, E.M.M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*. 2014, Amsterdam: Elsevier.
48. Krug, F.J.e Rocha, F.R.P., *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*. 2016, Brasil: Editora EditSBQ.
49. Bizzi, C.A., Flores, E.L.M., Nóbrega, J.A., Oliveira, J.S.S., Schmidt, L., e Mortari, S.R., *Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, **29**, 332-338.
50. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., e de Loos-Vollebregt, M.T.C., *Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, **63**, 234-243.
51. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., e de Loos-Vollebregt, M.T.C., *Carbon-, sulfur-, and phosphorus-based charge transfer reactions in inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, **115**, 8-15.
52. Grindlay, G., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M., e Vanhaecke, F., *A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, **86**, 42-49.
53. Agatemor, C.e Beauchemin, D., *Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review*. Analytica Chimica Acta, 2011, **706**, 66-83.
54. Flores, E.M.M., Barin, J.S., Mesko, M.F., e Knapp, G., *Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview*

- and recent applications*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, **62**, 1051-1064.
55. Schmidt, L., Bizzi, C.A., Rosa, F.C., Cruz, S.M., Barin, J.S., e Flores, E.M.M., *Microwave-induced combustion: towards a robust and predictable sample preparation method*. New Journal of Chemistry, 2017, **41**, 6902-6910.
 56. Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., e Knapp, G., *Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination*. Analytical Chemistry, 2004, **76**, 3525-3529.
 57. Dalla Nora, F.M., Cruz, S.M., Giesbrecht, C.K., Knapp, G., Wiltsche, H., Bizzi, C.A., Barin, J.S., e Flores, E.M.M., *A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, **32**, 408-414.
 58. Pereira, L.S.F., Frohlich, A.C., Duarte, F.A., Burrow, R.A., Muller, E.I., e Flores, E.M.M., *Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, **30**, 1822-1827.
 59. Santos, R.F., Cruz, S.M., Krzyzaniak, S.R., Duarte, F.A., Mello, P.A., e Flores, E.M.M., *Trace metal impurities determination in high-purity polyimide by plasma-based techniques*. Microchemical Journal, 2019, **146**, 492-497.
 60. Flores, E.M.M., Muller, E.I., Duarte, F.A., Grinberg, P., e Sturgeon, R.E., *Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion*. Analytical Chemistry, 2013, **85**, 374-380.
 61. Antes, F.G., Duarte, F.A., Mesko, M.F., Nunes, M.A.G., Pereira, V.A., Müller, E.I., Dressler, V.L., e Flores, E.M.M., *Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion*. Talanta, 2010, **83**, 364-369.
 62. Araújo, G.C.L., Gonzalez, M.H., Ferreira, A.G., Nogueira, A.R.A., e Nóbrega, J.A., *Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, **57**, 2121-2132.
 63. Mitra, M., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*. 2004, Nova Jersey: Wiley.

64. Arruda, M.A.Z., *Trends in Sample Preparation*. 2007, Nova Iorque: Nova Science Publishers.
65. Muller, C.C., Muller, A.L.H., Pirola, C., Duarte, F.A., Flores, E.M.M., e Muller, E.I., *Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES*. *Microchemical Journal*, 2014, **116**, 255-260.
66. Welz, B., *Atomic absorption spectrometry*. 1999, Alemanha: Wiley.
67. Welz, B.,
Becker-Ross,, Florek, S., e Heitmann, U., *High-resolution continuum source AAS - The better way to do atomic absorption spectrometry*. 2005, Alemanha: Wiley.
68. Resano, M., Aramendía, M., e Belarra, M.A., *High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, **29**, 2229-2250.
69. Resano, M.e García-Ruiz, E., *High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Is it as good as it sounds? A critical review*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **399**, 323-330.
70. Slavin, W., *Chapter 4 Atomic absorption spectrometry Flame AAS*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. 1994, Elsevier. p. 87-90.
71. Lagalante, A.F., *Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review**. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2004, **34**, 173-189.
72. Welz, B., Vale, M.G.R., Pereira, E.R., Castilho, I.N.B., e Dessuy, M.B., *Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects - a critical review*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, **25**, 799-821.
73. Wu, P., He, S., Luo, B., e Hou, X., *Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Review*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2009, **44**, 411-437.
74. Soares, B.M., Santos, R.F., Bolzan, R.C., Muller, E.I., Primel, E.G., e Duarte, F.A., *Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. *Talanta*, 2016, **160**, 454-460.

75. Santos, R.F., Carvalho, G.S., Duarte, F.A., Bolzan, R.C., e Flores, E.M.M., *High purity polyimide analysis by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, **129**, 42-48.
76. Henn, A.S., Frohlich, A.C., Pedrotti, M.F., Duarte, F.A., Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M., e Bizzi, C.A., *Microwave-assisted solid sampling system for Hg determination in polymeric samples using FF-AAS*. Microchemical Journal, 2019, **147**, 463-468.
77. Langmyhr, F.J., *Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrophotometry. A review*. Analyst, 1979, **104**, 993-1016.
78. Gilbert, P.T., *Direct flame-photometric analysis of powdered materials*. Analytical Chemistry, 1962, **34**, 1025-1026.
79. O'Reilly, J.E. e Hale, M.A., *Direct atomic absorption analysis of powdered whole-coal slurries*. Analytical Letters, 1977, **10**, 1095-1104.
80. Alves, F.L., Smichowski, P., Farías, S., Marrero, J., e Arruda, M.A.Z., *Direct analysis of Antarctic krill by slurry sampling: determination of copper, iron, manganese and zinc by flame atomic absorption spectrometry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2000, **11**, 365-370.
81. Willis, J.B., *Atomic absorption spectrometric analysis by direct introduction of powders into the flame*. Analytical Chemistry, 1975, **47**, 1752-1758.
82. Fuller, C.W., *Determination of trace elements in titanium(IV) oxide pigments by atomic-absorption spectrometry using an aqueous slurry technique*. Analyst, 1976, **101**, 961-965.
83. Taylor, J.H., Bartels, T.T., e Crump, N.L., *Behavior of metal particles compared to organometallic compounds measured by flame atomic absorption spectrophotometry*. Analytical chemistry, 1971, **43**, 1780-1784.
84. Bizzi, C.A., Paniz, J.N.G., Rodrigues, L.F., Dressler, V.L., e Flores, E.M.M., *Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke*. Microchemical Journal, 2010, **96**, 64-70.
85. Delves, H.T., *A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry*. Analyst, 1970, **95**, 431-438.

86. C. Campos, R., J. Curtius, A., e Berndt, H., *A new technique for the direct analysis of combustible solids by flame atomic absorption spectrometry*. Journal Of The Brazilian Chemical Society, 1990, **1**, 66-71.
87. Kántor, T., Pólos, L., Fodor, P., e Pungor, E., *Atomic-absorption spectrometry of laser-nebulized samples*. Talanta, 1976, **23**, 585-586.
88. Kanipayor, R., Naranjit, D.A., Radziuk, B.H., Van Loon, J.C., e Thomassen, Y., *Direct analysis of solids for trace elements by combined electrothermal furnace/quartz T-tube/flame atomic absorption spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 1985, **166**, 39-49.
89. Barin, J.S., Bartz, F.R., Dressler, V.L., Paniz, J.N.G., e Flores, E.M.M., *Microwave-induced combustion coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and lead in botanical samples*. Analytical chemistry, 2008, **80**, 9369-74.
90. Coudert, M.e Vergnaud, J.M., *Atomic absorption spectrometry for direct determination of metals in powders*. Analytical Chemistry, 1970, **42**, 1303-1304.
91. Govindaraju, K., Mevelle, G., e Chouard, C., *Direct atomic absorption determination of rubidium on pulverized silicate rock samples*. Chemical Geology, 1971, **8**, 131-137.
92. Govindaraju, K., Mevelle, G., e Chouard, C., *Solid sampling atomic absorption determination of lead in rock samples using the iron screw rod technique*. Analytical Chemistry, 1974, **46**, 1672-1675.
93. Delves, H.T., *Communication. A simple matrix modification procedure to allow the direct determination of cadmium in blood by flame micro-sampling atomic-absorption spectrophotometry*. Analyst, 1977, **102**, 403-405.
94. Kantor, T., Fodor, P., e Pungor, E., *Determination of traces of lead, cadmium and zinc in copper by an arc-nebulization and flame atomic absorption technique*. Analytica Chimica Acta, 1978, **102**, 15-23.
95. Campos, R.C., Curtius, A.J., e Berndt, H., *Combustion and volatilisation of solid samples for direct atomic absorption spectrometry using silica or nickel tube furnace atomisers*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1990, **5**, 669-673.

96. Bezur, L.e Varga, J., *Development of thermo-aas instrumentation to evaluate the volatilization of metals from different matrices*. Microchemical Journal, 1995, **51**, 319-330.
97. E. C. Magalhães, C., J. Krug, F., H. Fostier, A., e Berndt, H., *Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, **12**, 1231-1234.
98. Alvarado, J.e Jaff, R., *Determination of lead by atomic absorption spectrometry using tube-in-flame atomisation and solid sampling*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998, **13**, 1297-1300.
99. Lee, Y.-I., Kim, J.-K., Kim, K.-H., Yoo, Y.-J., Back, G.-H., e Lee, S.-C., *Design and critical evaluation of improved electrothermal vaporization flame atomic absorption/emission spectrometry for direct determination of trace metals in microliter samples*. Microchemical Journal, 1998, **60**, 231-241.
100. Flores, E.M.M., Costa, A.B., Barin, J.S., Dressler, V.L., Paniz, J.N.G., e Martins, A.F., *Direct flame solid sampling for atomic absorption spectrometry: determination of copper in bovine liver*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, **56**, 1875-1882.
101. Flores, E.M.M., Paniz, J.N.G., Martins, A.F., Dressler, V.L., Muller, E.I., e Costa, A.B., *Cadmium determination in biological samples by direct solid sampling flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, **57**, 2187-2193.
102. Flores, E.M.M., Paniz, J.N.G., Saidelles, A.P.F., Müller, E.I., e Costa, A.B., *Direct cadmium determination in sediment samples by flame atomic absorption spectrometry using multivariate calibration procedures*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, **18**, 769-774.
103. Paniz, J.N.G., Martins, A. F., Flores, E. M . M., *Anthill earth as a gold occurrence indicator, and gold determination by solid sampling flame atomic absorption spectrometry*. Microchimica Acta, 2005, **152**, 89-92.
104. Costa, A.B., Mattos, J.C.P., Müller, E.I., Paniz, J.N.G., Dressler, V.L., e Flores, E.M.M., *Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, **60**, 583-588.

105. Hoehne, L., Bartz, F.R., Bizzi, C.A., Paniz, J.N.G., Dressler, V.L., e Flores, E.M.M., *Determination of Cd in blood by microwave-induced combustion coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, **21**, 978-984.
106. Matusiewicz, H., *Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, **52**, 1711-1736.
107. Uslu, H., Büyükpınar, Ç., Unutkan, T., Serbest, H., San, N., Turak, F., e Bakirdere, S., *A novel analytical method for sensitive determination of lead: Hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal, 2018, **137**, 155-159.
108. Şahin, İ., Büyükpınar, Ç., San, N., e Bakirdere, S., *Development of a sensitive analytical method for the determination of cadmium using hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrophotometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, **147**, 9-12.
109. Gáspár, A. e Berndt, H., *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A New Flame Method*. Analytical Chemistry, 2000, **72**, 240-246.
110. Robinson, J.W., *Observations in atomic absorption spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 1962, **27**, 465-469.
111. Kiliñç, E., Bakirdere, S., Aydın, F., e Ataman, O.Y., *Sensitive determination of bismuth by flame atomic absorption spectrometry using atom trapping in a slotted quartz tube and revolatilization with organic solvent pulse*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, **73**, 84-88.
112. Kurfürst, U., *Solid Sample analysis: Direct and slurry sampling using gf-aas and etv-icp*. 1998, Alemanha: Springer.
113. Kurfürst, U., Kempeneer, M., Stoepler, M., e Schuierer, O., *Theory and instrumentation - an automated solid sample analysis system*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1990, **337**, 248-252.
114. Gałuszka, A., Migaszewski, Z., e Namieśnik, J., *The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, **50**, 78-84.

115. Anastas, P.T., *Green chemistry and the role of analytical methodology development*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1999, **29**, 167-175.
116. Kurowska-Susdorf, A., Zwierzdzyński, M., Bevanda, A.M., Talić, S., Ivanković, A., e Płotka-Wasyłka, J., *Green analytical chemistry: Social dimension and teaching*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, **111**, 185-196.
117. Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., Konieczka, P., e Namieśnik, J., *Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012, **37**, 61-72.
118. Fischer, M.V.T., *Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor*. 2010, Centro Universitario Franciscano - UFN.
119. Halls, D.J., *The formation of atoms in the air—acetylene flame*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1977, **32**, 221-230.
120. Khalighie, J., Ure, A.M., e West, T.S., *Some observations on the mechanisms of atomization in atomic absorption spectrometry with atom-trapping and electrothermal techniques*. Analytica Chimica Acta, 1980, **117**, 257-266.
121. Dean, J.A. e Rains, T.C., *Flame emission and atomic absorption spectrometry*. 1969, London: Marcel Dekker.
122. Analytik-Jena, *AAS Vario 6 - Atomic Absorption Spectrometer: Operating Manual*. 2000, Germany: Analytik Jena AG.
123. Belarra, M.A., Crespo, C., Martínez-Garbayo, M.a.P., e Castillo, J.R., *Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997, **52**, 1855-1860.
124. Analytik-Jena, *AAS Vario 6 - Atomic Absorption Spectrometer: Operating manual, 6 edition*. 2001.
125. *United Nations, Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS), USA, 2019*.