



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE GRAFITE  
FLEXÍVEL POR ICP OES UTILIZANDO PIRODRÓLISE COMO  
PREPARO DE AMOSTRA**

---

**Thieli Schaefer Nunes**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2013**

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE GRAFITE  
FLEXÍVEL POR ICP OES UTILIZANDO PIRODRÓLISE COMO  
PREPARO DE AMOSTRA**

---

**por**

**Thieli Schaefer Nunes**

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

Santa Maria, RS, Brasil

2013

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE GRAFITE FLEXÍVEL POR  
ICP OES UTILIZANDO PIRODRÓLISE COMO PREPARO DE AMOSTRA**

Elaborada por

**Thieli Schaefer Nunes**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM-RS)

---

Prof. Dr. Sérgio Roberto Mortari (UNIFRA-RS)

*Dedico este trabalho a minha tia Marilene e avô João, pelo amor, paciência e dedicação, minha mãe Linda, pelo exemplo de força e determinação, a Édina pelo carinho e amizade e em especial meu filho Henrique, por suportar a ausência e me mostrar o que realmente importa na vida.*

## AGRADECIMENTOS

---

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade da execução deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Edson Irineu Müller**, pela orientação e apoio durante a execução deste trabalho, pelas oportunidades que contribuíram no meu crescimento profissional e pessoal.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo de profissionalismo e dedicação e pelos valiosos ensinamentos.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pelos valiosos ensinamentos fornecidos no decorrer do mestrado.

Ao **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte**, pela cooperação e participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que aperfeiçoaram este trabalho.

Ao **Prof. Dr. Sérgio Roberto Mortari**, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados, em especial a **Cristiano Cabral Müller** e **Lucas Schmidt** pelo incentivo, disposição e colaboração prestada durante a elaboração deste trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

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

## SUMÁRIO

---

|  |             |
|--|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....  | <b>viii</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....  | <b>xi</b>   |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....                                      | <b>xii</b>  |
| <b>RESUMO</b> .....  | <b>xiii</b> |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>xiv</b>  |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>1</b>    |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>3</b>    |
| 2.1 Grafite.....   | 4           |
| 2.1.1 Intercalação e esfoliação da grafite .....                                   | 5           |
| 2.1.2 Grafite flexível .....   | 6           |
| 2.2 Métodos de preparo de amostra.....   | 7           |
| 2.2.1 Piroidrólise.....  | 9           |
| 2.2.2 Frasco de Schöninger .....   | 13          |
| 2.2.3 Bomba de combustão.....  | 15          |
| 2.2.4 Combustão iniciada por microondas (MIC) .....                                | 16          |
| 2.2.5 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente<br>acoplado.....    | 17          |
| 2.2.6 Cromatografia de íons com detecção condutométrica .....                      | 18          |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>20</b>   |
| 3.1 Instrumentação .....   | 21          |
| 3.2 Reagentes.. .....  | 24          |
| 3.3 Descontaminação dos materiais.....   | 24          |
| 3.4 Amostras.....  | 25          |
| 3.5 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas em sistema<br>fechado..... | 26          |
| 3.6 Procedimento de decomposição da amostra utilizando piroidrólise .....          | 27          |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.6.1    | Parâmetros avaliados na piroidrólise.....           | 27        |
| <b>4</b> | <b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b> | <b>29</b> |
| 4.1      | Combustão iniciada por micro-ondas.....             | 30        |
| 4.2      | Sistema de piroidrólise.....                        | 35        |
| 4.2.1    | Avaliação da temperatura.....                       | 36        |
| 4.2.2    | Avaliação do tempo da reação de piroidrólise.....   | 37        |
| 4.2.3    | Avaliação da solução absorvedora.....               | 39        |
| 4.2.4    | Cromatografia de íons.....                          | 44        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>                             | <b>47</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>             | <b>48</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Figura 1.</b> | Estrutura da grafite, apresentando o eixo-c, as ligações covalentes e a distância entre as folhas planares de grafeno (adaptada de Tan e Cheethan <sup>11</sup> ).....  | 4  |
| <b>Figura 2.</b> | Etapa de compressão da grafite flexível (a) propriedade isotrópica devido à desorganização das EGs; (b), (c) aumento da compressão elevando as propriedades anisotrópicas do material devido à orientação dos EGs. (adaptada de Celzard et al <sup>13</sup> ).....  | 6  |
| <b>Figura 3.</b> | Componentes do sistema de piroidrólise: a) frasco de polipropileno contendo água purificada; b) bomba peristáltica; c) tubos e conexões; d) controlador de fluxo; e) manômetro; f) bomba diafragma; g) rolha de silicone; h) capilar de cerâmica; i) controlador de temperatura; j) barqueta de alumina; k) forno eletrotérmico; l) tubo de quartzo; m) condensador; n) frasco coletor de polipropileno.... | 22 |
| <b>Figura 4.</b> | Amostras de grafite flexível.....   | 25 |
| <b>Figura 5.</b> | Aspecto da pastilha de 200 mg de amostra submetida a pressão de 2 ton durante 1 min (a) antes e (b) depois do procedimento de MIC.....  | 30 |
| <b>Figura 6.</b> | Aspecto da pastilha contendo 100 mg de amostra e 100 mg de celulose sobre papel filtro umedecido com 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> (a) antes e (b) após o processo de MIC. ....  | 32 |
| <b>Figura 7.</b> | Suporte de quartzo contendo: (a) papel filtro umedecido com 50 µL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> ; pastilha de 100 mg de celulose microcristalina; 200 mg de amostra “A” cortada; (b) solução absorvedora após decomposição amostra “A”.....  | 33 |
| <b>Figura 8.</b> | Aspecto da decomposição incompleta da amostra “B” após MIC. ....  | 33 |



- Figura 9.** Suporte contendo papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6  $\text{mol L}^{-1}$  e amostra “B” moída..... 34
- Figura 10.** Soluções resultantes após decomposição de diferentes massas da amostra “B”, frasco a, b, c e d correspondes respectivamente a 25, 50, 100 e 150 mg de amostra..... 35
- Figura 11.** Volatilização do enxofre utilizando 100 mg de amostra em diferentes temperaturas (600 a 1100  $^{\circ}\text{C}$ ). Condições da piroidrólise: vazão de ar – 0,1  $\text{L min}^{-1}$ ; vazão de água – 0,5  $\text{min L}^{-1}$ ; tempo – 10 min (n=3)... 37
- Figura 12.** Determinação do tempo necessário para total remoção de enxofre do sistema: Tempo de coleta do 1 $^{\circ}$  Frasco – 10 min (1), 15 min (2), 20 min (3), 30 min (4), 40 min (5) e 50 min (6); Tempo de coleta do 2 $^{\circ}$  Frasco – 40 min (1), 35 min (2), 30 min (3), 20 min (4), 10 min (5), 0 min (6). Temperatura 1000  $^{\circ}\text{C}$ . (n=3) ..... 38
- Figura 13.** Concentração de enxofre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em diferentes concentrações de solução absorvedora de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , após decomposição por piroidrólise; Temperatura 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3)..... 39
- Figura 14.** Concentração de enxofre em diferentes soluções absorvedoras de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , após piroidrólise. Temperatura 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3)..... 40
- Figura 15.** Concentração de S em diferentes soluções absorvedoras de  $\text{HNO}_3$ , após piroidrólise Temperatura 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3) ..... 41
- Figura 16.** Concentração de enxofre em diferentes soluções absorvedoras após a piroidrólise Temperatura 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3) ..... 41

- Figura 17.** Perfil cromatográfico indicando as espécies de S retidas em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . ..... 44
- Figura 18.** Cromatograma da solução absorvedora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após piroidrólise..... 45

**LISTA DE TABELAS**

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Condições de operação do ICP OES para a determinação de enxofre. ....   | 23 |
| <b>Tabela 2.</b> Condições utilizadas para descontaminação do sistema de piroidrólise.....   | 25 |
| <b>Tabela 3.</b> Programa de aquecimento utilizado no procedimento de MIC para a decomposição de grafite flexível. ....  | 26 |
| <b>Tabela 4.</b> Condição inicial utilizada no sistema de piroidrólise para otimização da temperatura.....   | 28 |
| <b>Tabela 5.</b> Condições adotadas para decomposição de amostras de grafite flexível.....   | 35 |
| <b>Tabela 6.</b> Condições ótimas utilizadas no sistema de piroidrólise para separação de S da grafite flexível. ....  | 42 |
| <b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos para determinação de S em amostras de grafite flexível após MIC e piroidrólise (n = 3).....  | 42 |
| <b>Tabela 8.</b> Resultados obtidos para S (determinações feitas por ICP OES) em material de referência certificados após a decomposição por MIC e piroidrólise conforme tabela 5 e 6 (n = 3)..... | 43 |
| <b>Tabela 9.</b> Limites de detecção e quantificação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos na determinação de S por ICP OES para MIC e piroidrólise.....  | 43 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

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

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

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

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

**EMI**, interferência eletromagnética, do inglês *electromagnetic interference*.

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

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

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

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

**LD**, limite de detecção

**LQ**, limite de quantificação

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

**NIST**, do inglês *National Institute of Standard and Technology*

**RF**, rádio frequência

## RESUMO

---

A grafite flexível é um material produzido a partir da intercalação, esfoliação e compressão da grafite. Devido a sua baixa porosidade, elevada resistência química e térmica a grafite flexível é utilizada nos mais diferentes segmentos industriais, incluindo as usinas atômicas. Entretanto, para que possa ser utilizado nas usinas atômicas, este material deve ser analisado no que diz respeito à concentração de enxofre, proveniente dos processos de intercalação com ácido sulfúrico. A elevada resistência química da grafite flexível faz com que este material não seja facilmente decomposto utilizando os métodos convencionais de preparo de amostras por digestão via úmida em sistema fechado. Desta forma, neste trabalho é proposto um método empregando a piroidrólise para preparo de amostra de grafite flexível e posterior determinação de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Inicialmente foram investigados alguns parâmetros que influenciam a volatilização do S da matriz durante a piroidrólise, tais como: temperatura do forno, tempo de piroidrólise, vazão de ar e água e solução absorvedora. Melhores resultados foram obtidos quando se utilizou temperatura de 1000 °C, tempo de piroidrólise de 40 min, solução absorvedora de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vazão de ar e água de 0,1 e 0,5 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. Na determinação de S por ICP OES foi utilizado a linha de emissão de 180,669 nm. A exatidão do método de piroidrólise foi avaliada mediante a utilização de material de referência certificado de coque de petróleo (NIST SRM 2718 *Green petroleum coke*) e concordância superior a 96% foi obtida com relação ao valor certificado. Além disso, como método comparativo, foi feita a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Os resultados de S obtidos para as amostras, quando aplicados os métodos de piroidrólise e MIC, não apresentaram diferença significativa (teste *t-student* nível de confiança 95%). O limite de quantificação (100 mg de amostra e volume final de solução de 30 mL) foi de 54 µg g<sup>-1</sup>. O método proposto mostrou-se simples, além de ser relativamente barato e apresentar mínimo consumo de reagentes, o que está de acordo com os preceitos da química verde.

**ABSTRACT**

---

The flexible graphite is a material produced from the intercalation, exfoliation and compression of graphite. Due to its low porosity, high chemical and thermal resistance, the flexible graphite is used in many different industries, including nuclear power plants. However, flexible graphite should be analyzed with respect to sulfur concentration, in order to evaluate residues of sulfur remaining from the intercalation process with sulfuric acid. The high chemical resistance of flexible graphite does not allow it to be easily decomposed using conventional methods of sample preparation using wet digestion in a closed system. In this sense, this work proposed a method employing pyrohydrolysis for sample preparation of flexible graphite and subsequent sulfur determination by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). Initially, several parameters which influence the volatilization of sulfur during pyrohydrolysis, such as furnace temperature, pyrohydrolysis time, air flow rate and water absorbing solution, were investigated. Temperature of 1000 °C, pyrohydrolysis reaction time of 40 min, 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as absorbing solution, air and water flow of 0.1 and 0.5 L min<sup>-1</sup> respectively, were used for flexible graphite decomposition and further determination of sulfur by ICP OES. Accuracy of the proposed method was evaluated using certified reference material of petroleum coke (NIST SRM 2718). Agreement better than 96% with certified values was obtained. Microwave-induced combustion (MIC) was used as a comparative method of sample digestion. Emission line of 180.669 nm was used for sulfur determination by ICP OES. Significant differences (student t-test, 95% confidence level) of sulfur results were not observed when pyrohydrolysis and MIC methods were compared. Limit of quantification of 54 µg g<sup>-1</sup> was obtained using 100 mg of sample and a final volume of the absorbing solution equal to 30 mL. The proposed method was relatively simple and cheap. Low amount of reagents are necessary, which is in agreement with green chemistry recommendation.

# 1 INTRODUÇÃO

---

A grafite é constituída por folhas planares de grafeno, ligadas entre si por forças de Van der Waals, podendo facilmente sofrer a inserção de átomos ou moléculas entre suas camadas de grafeno para a formação de composto de intercalação de grafite (GICs).<sup>1-3</sup> A intercalação da grafite pode ser feita a partir da reação com mistura de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, antes do processo de esfoliação.<sup>4</sup>

Após o processo de esfoliação a grafite expandida (EG) sofre uma etapa de compressão produzindo as folhas de grafite flexível.<sup>5</sup> Esse material é amplamente aplicado na fabricação de vedantes utilizados em indústrias, aplicações nucleares e na blindagem de radiação eletromagnética. Além disso, a elasticidade, impermeabilidade e resistência química e térmica tornam este material apropriado para ambientes de temperatura extremas uma vez que suporta faixas de -200 a 3500 °C.<sup>6-7</sup> Ao final da etapa de esfoliação, todos os resíduos de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> devem ser removidos da estrutura da grafite. Porém, resíduos de intercalantes podem permanecer entre as camadas da grafite flexível. A determinação destes resíduos é extremamente relevante, uma vez que estes podem limitar a utilização da grafite flexível.<sup>8</sup>

---

<sup>1</sup> Anderson, S. H., *et al.*, *Carbon* 22 (1984) 253-263.

<sup>2</sup> Celzard, A., *et al.*, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

<sup>3</sup> Sengupta, R., *et al.*, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 638-670.

<sup>4</sup> Chung, D. D. L., *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4190-4198.

<sup>5</sup> Chugh, R., *et al.*, *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.

<sup>6</sup> Luo, X., *et al.*, *Carbon* 39 (2001) 985-990.

<sup>7</sup> Savchenko, D., *et al.*, *New Carbon Materials* 27 (2012) 12-18.

<sup>8</sup> Xiling, C., *et al.* *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.

Neste sentido, a determinação da quantidade de S residual, sendo este um dos maiores contaminantes devido à utilização do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como composto de intercalação, é de suma importância no controle de qualidade deste material. Contudo, a grafite flexível possui a característica de ser extremamente resistente ao ataque químico. Assim, a sua decomposição pelos métodos de digestão via úmida para posterior determinação de enxofre, torna-se um desafio na área de química analítica.

Para a etapa de preparo de amostra, a piroidrólise pode ser considerada uma alternativa, devido a sua eficiência em volatilizar o S da matriz e a possibilidade de utilização de elevadas massas de amostra, o que torna possível a obtenção de melhores limites de detecção (LD).<sup>9,10</sup>

Além disso, nenhum trabalho na literatura foi encontrado que propõe a determinação de S em amostras de grafite flexível. Segundo a norma GE D5OYP12 (*Non metallic Impurity Limits, General Electric Nuclear Energy Company*) a concentração máxima de S permitida em materiais utilizados em aplicações nucleares para enxofre é de  $630 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Desta maneira, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método de preparo utilizando a piroidrólise para a decomposição de amostras de grafite flexível para posterior determinação de S por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Além disso, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi utilizada para comparação dos resultados com o método proposto.

---

<sup>9</sup> Bloxam, T. W., *Chemical Geology* 3 (1968) 89-94.

<sup>10</sup> Antes, F. G., et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.



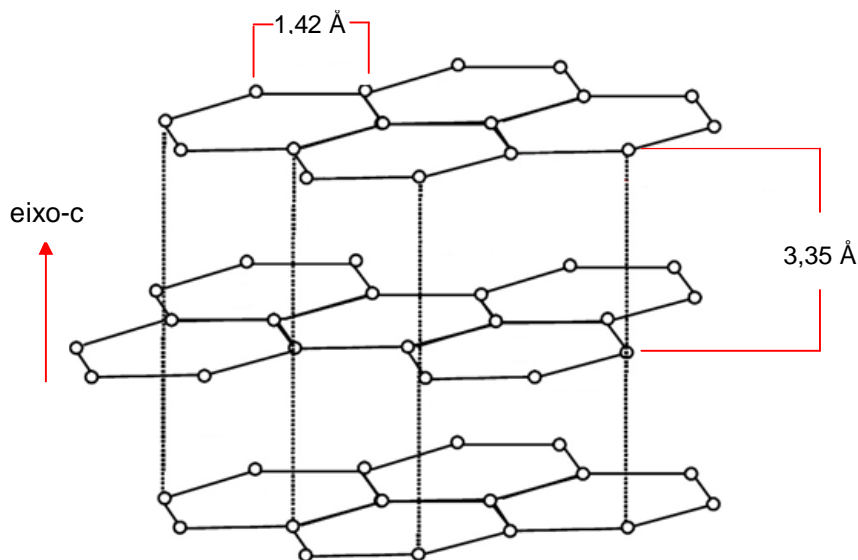
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*Esta seção está dividida em três partes. Na primeira parte, serão abordados os aspectos gerais relacionados às características da grafite flexível, tais como seu processo de produção, principais usos e importância da determinação de contaminantes neste material. Na segunda parte será feita uma abordagem sobre os principais métodos de preparo de amostra a serem investigados visando à posterior determinação de enxofre. Na terceira parte, serão citadas algumas técnicas de determinação de enxofre relevantes para este trabalho.*

## 2.1 Grafite

A grafite é um material composto por folhas planares de átomos de carbono arranjados em estruturas hexagonais. Essas estruturas planares são denominadas grafeno e seus átomos encontram-se ligados de forma covalente, possuindo um comprimento de ligação de 1,42 Å. Conforme mostrado na Figura 1, ao longo do eixo-c da estrutura da grafite, forças de Van der Waals mantêm as camadas planares separadas por 3,35 Å. Assim, a força de ligação é maior no interior das camadas do que perpendicularmente a elas.<sup>1-2</sup>



**Figura 1.** Estrutura da grafite, apresentando o eixo-c, as ligações covalentes e a distância entre as folhas planares de grafeno (adaptada de Tan e Cheethan<sup>11</sup>)

<sup>1</sup> Anderson, S. H., et al., *Carbon* 22 (1984) 253-263.

<sup>2</sup> Celzard, A., et al., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

<sup>11</sup> Tan, J. C., et al, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.

### 2.1.1 Intercalação e esfoliação da grafite

A grafite pode sofrer uma inserção de átomos ou moléculas entre suas camadas de grafeno formando um composto de intercalação de grafite (GICs).<sup>2-3</sup>

O processo de intercalação ao qual a grafite é submetida pode ser feita com doadores de elétrons como metais alcalinos ou moléculas receptoras de elétrons, tais como ácidos. A intercalação para a futura produção da grafite flexível, normalmente se baseia na adição de uma mistura de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.<sup>3-4</sup>

Após a intercalação da grafite, os GICs passam por um processo chamado de esfoliação ou expansão. Esse processo consiste na submissão dos GICs a uma alta temperatura (superior a 1200 °C), desta forma, a grafite sofre uma larga expansão em direção ao eixo-c (Figura 1). Nesta expansão, a área superficial da grafite pode aumentar em até 100 vezes.<sup>1</sup>

Para que a temperatura necessária seja atingida, a esfoliação é feita com o emprego de uma chama em um forno, por onde os GICs são transportados. Contudo, outras fontes de aquecimento como as radiação micro-ondas, laser e infravermelho, também, podem ser utilizadas durante esta etapa.<sup>2</sup> O processo de esfoliação promove a decomposição térmica dos intercalantes, formando uma fase gasosa entre as camadas de grafeno. Esse fenômeno leva a formação instantânea da grafite expandida (EG).<sup>4,12</sup> Normalmente, grande parte destes intercalantes decompostos são eliminados das camadas da grafite. Durante esse processo, são liberados os respectivos gases dos GICs como, por exemplo, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, promovendo assim, o aumento da pressão no interior das camadas da grafite, e conseqüentemente, ocasionando o aumento na distância do eixo-c.<sup>2,4</sup>

---

<sup>1</sup> Anderson, S. H., et al., *Carbon* 22 (1984) 253-263.

<sup>2</sup> Celzard, A., et al., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.

<sup>3</sup> Sengupta, R., et al., *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 638-670.

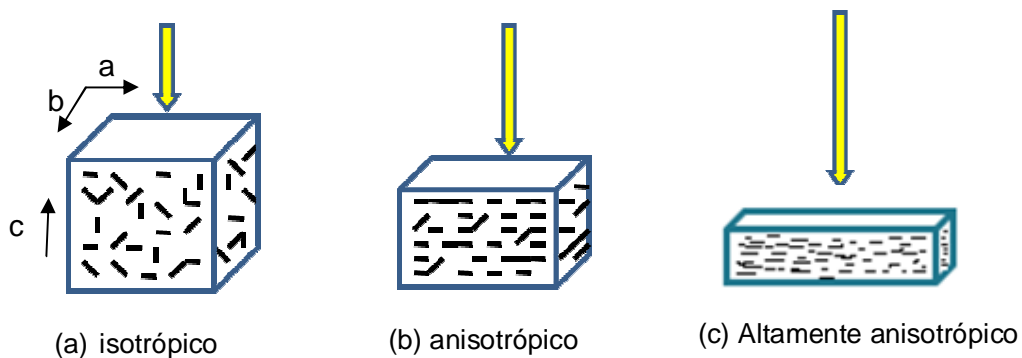
<sup>4</sup> Chung, D. D. L., et al., *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4190-4198.

<sup>12</sup> Furdin, G., *Fuel* 77 (1998) 479-485.

### 2.1.2 Grafite flexível

Na etapa seguinte à esfoliação, as EGs sofrem um processo de compressão onde são mecanicamente interligadas, produzindo assim folhas de grafite flexível, livres de ligantes, ou seja, essencialmente formadas por grafite, contendo apenas uma quantidade mínima de resíduo proveniente dos intercalantes utilizados para sua esfoliação.<sup>5</sup>

Após a etapa de compressão o material passa a ser denominado de grafite flexível apresentando propriedades físicas anisotrópicas devido à orientação dos EGs no material como se pode observar na Figura 2. No início da compressão, os EGs apresentam uma baixa organização e com o aumento da pressão aplicada o sistema se torna orientado aumentando assim sua anisotropia que é a característica de alguns materiais de apresentar variações em certas propriedades físicas dependendo da direção que a mesma é determinada.



**Figura 2.** Etapa de compressão da grafite flexível (a) propriedade isotrópica devido à desorganização das EGs; (b), (c) aumento da compressão elevando as propriedades anisotrópicas do material devido à orientação dos EGs. (adaptada de Celzard et al<sup>13</sup>)

<sup>5</sup> Chugh, R., et al., *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.

<sup>13</sup> Celzard, A., et al., *Carbon* 40 (2002) 2713-2718.

Por possuir uma organização perpendicular a pressão aplicada, a grafite flexível na direção “a” indicada na Figura 2a, apresenta uma elevada impermeabilidade a fluídos uma vez que possui baixa porosidade, elevada resistência química e térmica e alta condutividade elétrica. Estes aspectos tornam o material amplamente aplicável na indústria automotiva como junta de cabeçote, como selos refratários em fornos, usinas de destilação de petróleo, material de vedação e material para blindagem de radiação eletromagnética interferente. Materiais á base de EGs normalmente são aplicados como substituintes para o amianto.<sup>14-15</sup>

Alguns problemas podem ser observados durante a aplicação da grafite flexível devido à presença de resíduos remanescentes entre as camadas da grafite. Estes resíduos são provenientes da eliminação incompleta dos intercalantes durante o processo de esfoliação.<sup>16</sup>

Partes destes intercalantes permanecem no interior do EG limitando a utilização da grafite flexível como, por exemplo, na vedação de superfícies metálicas, pois os resíduos contribuem no processo de corrosão.<sup>8</sup>

## 2.2 Métodos de preparo de amostra

Em geral, as técnicas instrumentais de espectrometria atômica requerem que a amostra esteja em solução para a determinação dos analitos, exceto nos procedimentos empregando técnicas de análise direta de sólidos como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DSS-GF AAS), vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de emissão óptica (ETV-ICP OES), ablação a laser acoplado a um espectrômetro de massas (LA-ICP-MS), ativação neutrônica (NAA) entre outros.

---

<sup>8</sup> Xiling, C., et al., *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.

<sup>14</sup> Chen, P.-H., et al., *Carbon* 50 (2012) 283-289.

<sup>15</sup> Kobayashi, M., et al., *Materials Characterization* 69 (2012) 52-62.

<sup>16</sup> Chattopadhyay, D. K., et al., *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 1068-1133.

Para o emprego destas técnicas, normalmente é empregado etapas simples de preparo de amostras como, por exemplo, a cominuição, sem a necessidade de decomposição da mesma. Um dos principais requisitos para a aplicação da amostragem direta de sólidos esta relacionada à homogeneidade do material a ser analisado, uma vez que a precisão associada à técnica pode ser afetada pela falta de homogeneidade da amostra.<sup>17-18</sup>

Diversos métodos de preparo de amostra podem ser empregados para a obtenção de digeridos contendo os analitos em solução. A escolha baseia-se, principalmente, nas características da matriz da amostra, no elemento a ser determinado, na concentração do mesmo e na quantidade da amostra disponível.<sup>19</sup> A grafite flexível apresenta alta resistência térmica e química, não sendo desta forma decomposta através dos métodos convencionais de preparo de amostra como, por exemplo, a decomposição com ataque de ácidos inorgânicos. Não foram encontrados relatos na literatura no que diz respeito à decomposição deste material por digestão via úmida. Contudo, são encontrados trabalhos que propõem a utilização de técnicas não convencionais como combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e piroidrólise na análise de materiais de difícil decomposição como carvão, coque de petróleo e polímeros.<sup>20-23</sup>

Desta forma, a seguir serão abordados com mais detalhes os métodos de preparo de amostra, como a piroidrólise, frasco de Schöninger, bomba de combustão e MIC empregados para a posterior determinação de S na análise de materiais de difícil decomposição.

---

<sup>17</sup> Rocha, D. L., et al., *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 45 (2013) 79-92.

<sup>18</sup> Krug, J. F., CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010), (Capítulo V) 141-143.

<sup>19</sup> Hoenig, M., *Talanta* 54 (2001) 1021-1038.

<sup>20</sup> Pereira, J. S. F., et al. *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

<sup>21</sup> Mello, P. A., et al. *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.

<sup>22</sup> Flores, E. M. M., et al., *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.

<sup>23</sup> Moraes, D. P., et al., *Spectro. Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

### 2.2.1 Piroidrólise

A piroidrólise é um método de preparo de amostra utilizado para amostras sólidas, geralmente materiais inorgânicos e baseia-se, fundamentalmente, na volatilização de alguns elementos da matriz da amostra através da sua hidrólise na presença de um fluxo de gás e vapor de água. A hidrólise destes elementos ocorre a altas temperaturas ( $\approx 1000$  °C) e os elementos são coletados na forma de seus respectivos ácidos voláteis em uma solução adequada.<sup>18,24-25</sup>

Praticamente todos os sistemas de piroidrólise relatados na literatura possuem os mesmos constituintes básicos, havendo pequenas modificações em sua montagem. Para a reação de piroidrólise, é necessário que ocorra a geração de vapor de água. Este processo pode ser feito através do aquecimento da água até que ocorra a formação de vapor. O vapor é transportado com o auxílio de um gás de arraste, normalmente ar comprimido ou oxigênio, até um tubo reacional.<sup>27,30</sup> Normalmente, este tubo é constituído por quartzo ou platina, aquecido por forno elétrico ou chama. No interior do tubo o vapor de água reage com os compostos presentes na matriz da amostra formando as respectivas espécies voláteis. O vapor de água é resfriado com o auxílio de um condensador, conectado a um frasco, o qual contém uma solução absorvedora para retenção dos analitos, no entanto, alguns trabalhos demonstram que a utilização da solução absorvedora pode ser dispensável e o condensado proveniente da piroidrólise pode ser coletado e analisado, porém, esse processo é dependente do analito de interesse. Em alguns sistemas, o condensador não foi utilizado, mas a solução absorvedora foi mantida em banho de gelo para condensar o vapor proveniente do tubo reacional.<sup>29,31-32</sup>

---

<sup>18</sup> Krug, J. F., CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010), (Capítulo V) 141-143.

<sup>24</sup> Rice, T. D., *Talanta* 35 (1988) 173-178.

<sup>25</sup> Antes, F. G., et al., *Microchemical Journal* 101 (2012) 54-58.

<sup>27</sup> Newman, A. C. D., *Analyst* 93 (1968) 827-831.

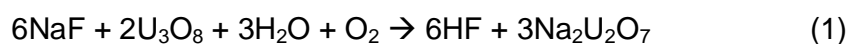
<sup>29</sup> Dressler, V. L., et al., *Analytica Chimica Acta* 466 (2002) 117-123.

<sup>30</sup> Schnetger, B., et al., *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.

<sup>31</sup> Taflik, T., et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 488-495.

<sup>32</sup> Eberle, A. R., et al., *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1282-1285.

Esse método foi amplamente aplicado entre os anos de 1942-1945 durante o projeto Manhattan, devido à necessidade de um método analítico rápido, preciso e exato, para determinação de halogênios. Warf e colaboradores<sup>26</sup> observaram a capacidade de hidrólise do F, quando ligado a diferentes metais, os quais foram separados em duas classes: os rapidamente hidrolisáveis e os lentamente hidrolisáveis. Cabe ressaltar que a velocidade da hidrólise é dependente da espécie com que o flúor encontra-se ligado na matriz da amostra.<sup>26</sup> Warf observou que a reação de hidrólise pode ser acelerada na presença de alguns óxidos como U<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub>. A utilização do U<sub>2</sub>O<sub>8</sub> como um agente acelerador foi proposta no trabalho de Warf, uma vez que os resultados obtidos quando comparado aos demais, apresentaram uma maior precisão. Desta forma, Warf propôs a Equação (1) para a volatilização do F na presença do acelerador de U<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.<sup>26-28</sup>



Os aceleradores são empregados na forma sólida e previamente misturados com a amostra. Sua utilização é dependente da composição da amostra e da forma que o analito encontra-se presente na mesma. Materiais refratários apresentam uma melhor liberação do analito quando na presença de acelerador. Além disso, pode atuar também como um fundente auxiliando na decomposição da amostra e posterior liberação dos analitos.<sup>18</sup>

---

<sup>18</sup> Krug, J. F., CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010), pp. (Capítulo V) 141-143.

<sup>26</sup> Warf, J. C., et al., *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346.

<sup>27</sup> Newman, A. C. D., *Analyst* 93 (1968) 827-831.

<sup>28</sup> Antes, F. G., Duarte, et al., *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.



Em 1966, Caldwell<sup>33</sup> determinou a concentração de Cl em vidro utilizando a piroidrólise. A massa de amostra utilizada foi de 1 g e uma massa duas vezes superior de  $U_2O_8$  como acelerador foi necessária. O forno foi aquecido a uma temperatura de 1050 °C e a vazão de vapor de água foi ajustado em 4 mL min<sup>-1</sup>. Caldwell observou que em vidros com uma concentração mais elevada de metais alcalinos e alcalinos terrosos, era necessária uma temperatura acima de 1000 °C para recuperação quantitativa de Cl. A determinação de Cl foi feita por espectrofotometria na região do visível e a exatidão do método foi avaliada com a utilização de materiais de referência certificados (CRM).<sup>33</sup>

McKinley e Wendt<sup>34</sup> utilizaram a piroidrólise para a volatilização de B de boretos refratários, sendo que o  $H_3BO_3$  gerado durante a piroidrólise foi coletado na solução absorvedora. Cerca de 20 mg de amostra foram colocadas em uma barqueta de Pt, a qual foi inserida no tubo reacional. A vazão de água foi mantida em 5 mL min<sup>-1</sup> e o sistema foi mantido em aquecimento por 1 h. Posteriormente a determinação de B foi feita por titulação potenciométrica.<sup>34</sup> Os autores sugeriram a formação do  $H_3BO_3$  a partir do boreto, sob aquecimento e na presença de vapor de água. Este ácido foi coletado em um béquer de 600 mL, contendo 25 mL de água e o frasco coletor ficou imerso em um banho de gelo.

Os trabalhos que utilizam piroidrólise para posterior determinação de S são escassos na literatura. Em um destes trabalhos, Evans e colaboradores<sup>35</sup> determinaram S e halogênios em amostras geológicas por cromatografia de íons (IC) com detecção condutométrica.

Os autores utilizaram a piroidrólise como método de preparo de amostra sendo o material geológico colocado em cadinhos de cerâmica, juntamente com uma mistura de  $V_2O_5$ , Fe e Sn como acelerador. Os cadinhos contendo a amostra foram então inseridos em um tubo de quartzo aquecido a uma temperatura de 1000 °C durante 20 min.

---

<sup>29</sup> Dressler, V. L., et al., *Analytica Chimica Acta* 466 (2002) 117-123.

<sup>33</sup> Caldwell, V. E., *Analytical Chemistry* 38 (1966) 1249-1250.

<sup>34</sup> McKinley, G. J., et al., *Analytical Chemistry* 37 (1965) 947-950.

Durante os primeiros 15 min os produtos gasosos produzidos foram coletados em uma solução coletora apropriada. Nos últimos 5 min de reação fez-se a coleta do branco em outro frasco coletor, podendo desta forma monitorar qualquer resíduo de S remanescente no sistema. Como gás de arraste foi utilizado  $O_2$  e os produtos voláteis foram então coletados em frascos contendo 50 mL de uma mistura de  $NaHCO_3$  e  $Na_2CO_3$ . Evans e colaboradores também avaliaram diferentes combinações de misturas para serem utilizadas como aceleradores reacionais. Os aceleradores combinados foram o Sn em faixas de 35 a 60%, Fe entre 30 e 60% e  $V_2O_5$  de 5 a 12%. Para cada 100 mg de amostra, 1 g de acelerador foi o suficiente para recuperações quantitativas dos analitos. Utilizando as condições otimizadas, a recuperação para S foi de 85% e o LD obtido foi de 5  $\mu g$ . Os autores ainda observaram que para a recuperação quantitativa de S foi necessária a adição de 3% de  $H_2O_2$  na solução absorvedora, visando à conversão de todo o enxofre à  $SO_4^{2-}$  e a subsequente determinação por IC.<sup>35</sup>

Hall e colaboradores<sup>36</sup> investigaram a utilização da piroidrólise para determinação de S e halogênios em materiais geológicos. Neste trabalho os autores utilizaram  $V_2O_5$  como acelerador, um tubo reacional de quartzo e a massa de amostra de 100 mg. A temperatura do forno foi ajustada para 1050 °C, a vazão inicial de  $O_2$  utilizado como gás de arraste foi de 1,2 L  $min^{-1}$  e o tempo de aquecimento de 15 min. Os produtos voláteis foram coletados em 50 mL de uma mistura de  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  e  $H_2O_2$  e a determinação de S foi feita por cromatografia de íons. Massa de amostra de 100m g foi utilizada e limite de detecção de 20  $\mu g g^{-1}$  foi obtido para determinação de S.<sup>36</sup>

Em 1990, Kudermann e Blauful<sup>37</sup> determinaram S em amostras de alumínio de alta pureza utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostra e a determinação por ICP OES.

---

<sup>35</sup> Evans, K. L., et al., *Analytical Chemistry* 53 (1981) 925-928.

<sup>36</sup> Hall, G. E. M., et al., *Journal of Geochemical Exploration* 26 (1986) 177-186.

Diferentemente dos trabalhos de Evans e Hall<sup>35</sup>, os autores utilizaram ar aquecido contendo vapor de HCl ao invés de apenas vapor de água. O forno foi aquecido a uma temperatura de 1150 °C e como solução absorvedora foi utilizada água saturada com bromo. Segundo os autores, a reação foi acelerada pela presença de HCl acarretando uma diminuição do tempo necessário de piroidrólise.

Outra modificação neste método foi a inserção de uma barqueta contendo 3 mL de água no início do tubo reacional para aumentar a quantidade de vapor de água presente no tubo reacional. O limite de detecção obtido para S foi de 0,1 µg g<sup>-1</sup> para massas de amostras entre 8 a 10 g.<sup>37</sup>

Michel e Villemant<sup>38</sup> utilizaram a piroidrólise para volatilização de halogênios e S em diferentes amostras de rocha e posterior determinação por IC. Cerca de 500 mg da amostra em pó foram misturadas com 500 mg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em um cadinho de Pt. Esta mistura foi submetida a piroidrólise a uma temperatura de 1200 °C. Foi utilizado um sistema de condensação ligado ao frasco coletor contendo solução de NaOH 25 mmol L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos pelos autores para os CRMs apresentaram uma boa concordância com os valores certificados.<sup>38</sup>

### 2.2.2 Frasco de Schöniger

O frasco de combustão ou frasco de Schöniger é um método de preparo de amostra que foi desenvolvido por Schöniger em 1955<sup>18</sup> e vem sendo utilizado na decomposição de diversos materiais para posterior determinação de diferentes analitos.<sup>39-40</sup> O método consiste na combustão da amostra na presença de O<sub>2</sub>, no interior de um frasco fechado, contendo uma solução absorvedora capaz de reter os compostos provenientes da queima da amostra.<sup>41</sup>

---

<sup>18</sup> Krug, J. F., CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010), pp. (Capítulo V) 141-143.

<sup>36</sup> Hall, G. E. M., et al., *Journal of Geochemical Exploration* 26 (1986) 177-186.

<sup>37</sup> Kudermann, G., et al., *Microchimica Acta* 101 (1990) 273-279.

<sup>38</sup> Michel, A., et al., *Geostandards Newsletter* 27 (2003) 163-171.

<sup>41</sup> Krug, F. J., CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 141-143.

O frasco utilizado normalmente é de vidro com paredes reforçadas, sendo seu volume escolhido de acordo com a massa de amostra a ser decomposta. Neste método, a amostra é envolvida em um papel filtro e fixada sobre um suporte de platina. Após a solução absorvedora ser adicionada no frasco, o oxigênio é introduzido no sistema e então é feita a ignição da amostra que pode ser manual ou de forma automática. À ser inserida no frasco contendo uma atmosfera de  $O_2$ , a amostra queima rapidamente e os analitos são retidos em uma solução absorvedora adequada<sup>41-42</sup>

Em 1962, Belcher<sup>43</sup> e colaboradores utilizaram o frasco de Schöniger para a decomposição de compostos orgânicos e determinação de S por titulação. Em seus experimentos, foi observado que 80% do S nos compostos orgânicos é liberado durante a combustão na forma de dióxido de enxofre e 20% na forma de trióxido de enxofre. Neste trabalho, ao invés da amostra ser revestida com papel filtro, foi utilizado filme de polietileno. Devido à elevada pureza do polietileno quando comparado ao papel filtro, os valores encontrados para os brancos foram relativamente baixos. A solução absorvedora utilizada foi  $H_2O_2$  e as recuperações foram de aproximadamente 100%.<sup>43</sup>

Uma das desvantagens da utilização do frasco de Schöniger é a necessidade de utilização de frascos com grandes volumes, devido ao aumento na superfície de contato que pode levar a adsorção de alguns analitos na parede do recipiente. Outro problema encontrado no método, é a queima incompleta da matriz da amostra que pode resultar em um alto teor de carbono residual, que pode comprometer a exatidão da determinação por algumas técnicas analíticas.<sup>44</sup>

---

<sup>41</sup> Krug, F. J., CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 141-143.

<sup>42</sup> Geng, W., Nakajima, et al., *Fuel* 86 (2007) 715-721.

<sup>43</sup> Belcher, R., et al., *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1962) 3033-3037.

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

### 2.2.3 Bomba de combustão

A bomba de combustão promove a decomposição da amostra a partir de sua queima em um recipiente de aço inoxidável na presença de excesso de  $O_2$ . Este método tem sido amplamente utilizado na decomposição de materiais orgânicos como carvão, petróleo e amostras biológicas. A amostra, normalmente na forma de pastilha, é colocada em contato com eletrodos de platina que tem a função de gerar a ignição para dar início à combustão. Os gases provenientes da queima são absorvidos em uma solução absorvedora adequada.<sup>45-46</sup>

Fung e colaboradores<sup>47</sup> aplicaram esse método de preparo para materiais orgânicos e resíduos químicos para determinação de F, Cl, Br, P e S por IC. A formação de  $CO_2$  durante a combustão levou a formação de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) na solução absorvedora que gera interferências na determinação de F, Cl e Br. Os autores utilizaram cerca de 1 g de amostra e o sistema foi pressurizado com 25 atm de  $O_2$ . A solução absorvedora utilizada foi 10 mL de  $K_2CO_3$  ( $25 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e foram adicionadas 5 gotas de  $H_2O_2$  (30%). Segundo os autores, um dos maiores problemas na utilização da bomba de combustão para posterior determinação por IC, encontra-se no aumento da linha base devido ao excesso de  $CO_3^{2-}$  que gera uma supressão no sinal do analito.

Para solucionar esse problema, os autores utilizaram uma coluna de troca catiônica para conversão do  $CO_3^{2-}$  em  $H_2CO_3$  e posterior aquecimento da solução para remoção de  $CO_2$ . Esse processo mostrou-se apropriado para a estabilidade da linha base durante as determinações por IC.<sup>47-48</sup>

---

<sup>45</sup> Pereira, J. S. F., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.

<sup>46</sup> Flores, É. M. M., et al., *Spectro. Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>47</sup> Fung, Y. S., et al., *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.

<sup>48</sup> Fung, Y. S., et al., *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 347-355.

## 2.2.4 Combustão iniciada por microondas (MIC)

O método de combustão em sistema fechado assistido por radiação microondas foi, inicialmente, proposto por Barin<sup>49</sup> para determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos. O sistema combina as vantagens da combustão em frasco de Schöninger e bomba de combustão com àquelas relacionadas aos métodos de decomposição assistidos por radiação micro-ondas.

O procedimento consiste na pressurização com O<sub>2</sub> dos copos de quartzo contendo uma solução absorvedora apropriada. Um suporte de quartzo é utilizado para suportar a amostra juntamente com um disco de papel filtro. Além disso, 50 µL de uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> são adicionados ao papel de filtro para iniciar a combustão. O sistema após pressurizado é submetido à radiação micro-ondas que inicia o processo de combustão da amostra.<sup>50</sup>

Esse método foi aplicado para amostras biológicas, elastômeros, petróleo, carvão, coque, entre outras, para determinação de vários elementos em níveis traço.<sup>23,51-52</sup>

A utilização do MIC para determinação de S, Ni e V por ICP OES foi descrita por Mello e colaboradores<sup>53</sup> em amostras de resíduo de vácuo. Os autores investigaram H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5% v/v) e HNO<sub>3</sub> (1, 2, 4, 7 e 14 mol L<sup>-1</sup>) como soluções absorvedoras. Na melhor condição encontrada para a determinação simultânea dos analitos, foi empregado HNO<sub>3</sub>, independente da sua concentração. Foram obtidas recuperações de 97 e 101% para os elementos determinados. Para avaliar a exatidão do método, a decomposição foi aplicada a CRMs e não se observou diferença estatística entre os resultados.<sup>53</sup>

---

<sup>23</sup> Moraes, D. P., et al., *Spectro. Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.

<sup>47</sup> Fung, Y. S., et al., *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.

<sup>48</sup> Fung, Y. S., et al., *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 347-355.

<sup>49</sup> Barin, J. S., UFSM, Santa Maria/RS (2003).

<sup>50</sup> Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

<sup>51</sup> Mesko, M. F., et al., *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.

<sup>52</sup> Pereira, J. S., et al., *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

<sup>53</sup> Mello, P., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

Uma das vantagens deste método são os baixos teores de carbono residual no digerido. Desta forma, técnicas analíticas instrumentais que apresentam interferências devido a presença de carbono residual podem ser aplicadas, como é o caso da ICP-MS e da voltametria.<sup>50</sup>

### 2.2.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) se baseia na radiação eletromagnética emitida por átomos e íons. O comprimento de onda emitido fornece a informação qualitativa do elemento, enquanto a quantificação é feita pela intensidade dessa emissão, uma vez que a intensidade possui uma relação linear com a concentração. Para que a emissão ocorra, a amostra deve ser submetida a uma temperatura suficientemente elevada (6000 – 10000 K) capaz de causar não apenas a atomização, como também, a ionização e, posteriormente, excitação e emissão de radiação pelos constituintes da amostra.<sup>49</sup>

Neste sistema, a introdução da amostra, pode ser feita através de nebulizadores para formação de um aerossol, sendo os mais comumente utilizados o concêntrico, o de fluxo cruzado e o *gencone*.<sup>54-55</sup> Esse aerossol é então transportado ao plasma de argônio que é formado a partir de uma descarga elétrica e um gerador de rádio frequência (RF) que opera entre 27 ou 40 MHz. Para que o plasma seja mantido, uma bobina de indução transfere a potência da RF para o plasma.<sup>56</sup>

---

<sup>49</sup> Barin, J. S., PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS (2003).

<sup>50</sup> Flores, É. M. d. M., et al., *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

<sup>54</sup> Boss, C. B., Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos, (1999), 2.1 - 3.30.

<sup>55</sup> Nölte, J., WILEY-VCH ed., Alemanha 2003.

<sup>56</sup> Dean, J. R., (AnTS) John Wiley & Sons, New Castle, UK, 2005.

O plasma é formado em uma tocha constituída por três tubos de quartzo concêntricos com diferentes vazões de argônio. Os dois tubos mais externos são mantidos próximos para que o gás introduzido tangencialmente, ao passar por eles, mantenha uma alta velocidade, proporcionando o resfriamento das paredes da tocha, evitando assim, a sua fusão.

A radiação emitida pelo plasma é focalizada até a fenda de entrada do espectrômetro óptico por meio de um arranjo de lentes convexas, sendo possíveis duas formas de visualização da zona de análise do plasma, a vista radial e a axial.<sup>57</sup> Na vista chamada de radial a luz emitida pelos íons e átomos presentes no plasma encontra-se na posição ortogonal ao espectrômetro, enquanto na vista axial a radiação emitida pelo plasma está alinhada com o espectrômetro.

A medida da radiação é feita por meio de detectores, podendo ser um tubo fotomultiplicador, detector de estado sólido (CCD) ou dispositivo de injeção de carga (CID). A técnica de ICP OES não é livre de interferências, sendo as mais comuns, o efeito de matriz, que esta associada às etapas de nebulização, transporte e efeitos energéticos do plasma, e interferências espectrais como sobreposição das linhas de emissão de concomitantes presentes na matriz. Sendo que estes obstáculos podem ser, na maioria das vezes, contornados através do conhecimento do analista.<sup>54</sup>

As principais linhas de emissão para S são, 180,669; 181,975 e 182,563 nm e limites de detecção na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  podem ser obtidos.

## 2.2.6 Cromatografia de íons com detecção condutométrica

A cromatografia de íons (IC) é aplicada na determinação de cátions e ânions, sendo a determinação de cátions comumente feita por técnicas analíticas espectroscópicas com princípios bem estabelecidos e altamente sensíveis.<sup>57-59</sup>

---

<sup>54</sup> Boss, C. B., Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos, (1999), 2.1 - 3.30.

<sup>55</sup> Nölte, J., WILEY-VCH ed., Alemanha 2003.

<sup>56</sup> Dean, J. R., (AnTS) John Wiley & Sons, New Castle, UK, 2005.

<sup>57</sup> Skoog, D. A., Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 2007.

<sup>58</sup> Thomas, D. H., et al., *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 181-186.

<sup>59</sup> Jackson, P. E., *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2000).



No entanto, na separação e determinação de ânions, a cromatografia de íons apresenta a vantagem da determinação simultânea.

O modo de detecção por condutividade é o mais empregado para determinação de íons inorgânicos. No desenvolvimento da técnica, a alta condutividade apresentada pelo eletrólito do eluente, foi um problema devido à supressão do sinal do analítico. Esse problema foi contornado com a utilização de um sistema de supressão, que reduz a linha base, aumentando o sinal proveniente do analito.<sup>60</sup>

A IC pode ser utilizada na determinação de F, Cl, Br, I e S após decomposição por piroidólise. O enxofre pode ser determinado na forma de  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , porém a determinação de  $\text{SO}_3^{2-}$  torna-se dificultada devido à instabilidade da espécie.<sup>61-62-63</sup> O LD para ânions é em torno de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para injeção de  $50 \mu\text{L}$  de solução.<sup>64</sup>

---

<sup>60</sup> Haddad, P. R., et al., *Journal of Chromatography A* 1000 (2003) 725-742.

<sup>61</sup> Jeyakumar, S., et al., *Talanta* 76 (2008) 1246-1251.

<sup>62</sup> Blackwell, P. A., et al., *Journal of Chromatography A* 770 (1997) 93-98.

<sup>63</sup> Müller, C. C., PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, (2012).

<sup>64</sup> Weiss, J., Handbook of ion chromatography (2004).

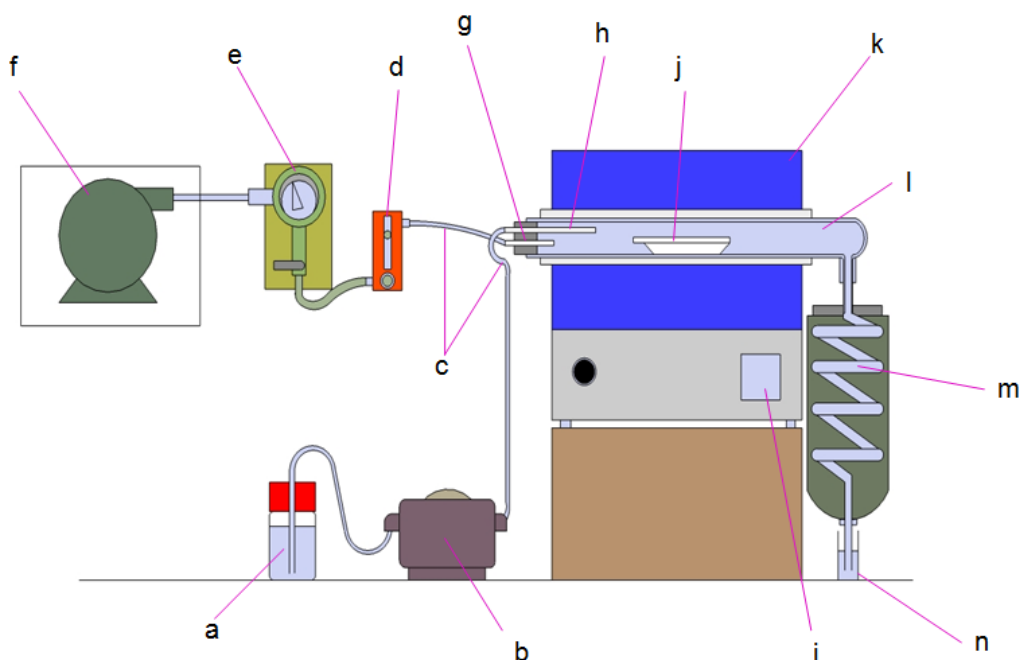
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo serão descritos a instrumentação, reagentes e amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, serão descritos os métodos de decomposição sobre os quais as amostras foram submetidas, assim como as condições utilizadas para a determinação de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.*

### 3.1 Instrumentação

O sistema de piroidrólise utilizado para este trabalho está mostrado na Figura 3, o qual é constituído por, (a) frasco de polipropileno; (b) uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec<sup>®</sup>, modelo IPC8 ISM931, Suíça) para manter a vazão de água; (c) tubos e conexões de Tygon<sup>®</sup> e Teflon<sup>®</sup>; (d) um controlador de fluxo (Key Instruments, modelo 2A13, USA) para controlar o fluxo de ar comprimido com uma faixa de utilização entre 0,1 e 1,0 L min<sup>-1</sup>; (e) manômetro; (f) bomba diafragma; (g) rolhas de silicone; (h) capilar de cerâmica (10 cm de comprimento, 0,2 cm de diâmetro externo e 0,05 cm de diâmetro interno); (i) controlador automático de temperatura (Novus produtos eletroeletrônicos Ltda, Porto Alegre, Brasil); (j) barquetas de alumina; (k) um forno com aquecimento eletrotérmico (Sanchis Fornos Elétricos, modelo especial, Porto Alegre, Brasil); (l) um tubo reacional de quartzo com 37,2 cm de comprimento, 1,62 cm de diâmetro interno e 1,88 cm de diâmetro externo; (m) um condensador de vidro com 35 cm de comprimento, 0,8 cm de diâmetro externo e 0,56 cm de diâmetro interno. O tubo de quartzo e a serpentina de vidro utilizada foram produzidos no laboratório de hialotécnica da Universidade Federal de Santa Maria.



**Figura 3.** Componentes do sistema de piroidrólise: a) frasco de polipropileno contendo água purificada; b) bomba peristáltica; c) tubos e conexões; d) controlador de fluxo; e) manômetro; f) bomba diafragma; g) rolha de silicone; h) capilar de cerâmica; i) controlador de temperatura; j) barqueta de alumina; k) forno eletrotérmico; l) tubo de quartzo; m) condensador; n) frasco coletor de polipropileno.

Para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas foi utilizado um forno de microondas Multiwave3000 (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Áustria) equipado com oito copos de quartzo com capacidade de 80 mL e condições máximas de operação para temperatura, pressão e potência de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. O sistema utilizado possui controle de temperatura e pressão fornecendo as medidas destes parâmetros em tempo real. Foi utilizado um suporte de quartzo para a queima das amostras no interior do frasco de quartzo. Este suporte foi desenvolvido pelo laboratório de hialotécnica da Universidade Federal de Santa Maria.

Para a determinação de enxofre foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer Optica 4300 DV, Shelton, USA) equipado com um sistema de nebulização pneumática utilizando nebulizador Gencone, câmara de nebulização ciclônica de vidro e tocha de quartzo com um

injetor de 2,5 mm d.i. Na Tabela 1, estão descritas as condições operacionais utilizadas para a determinação de enxofre.

**Tabela 1.** Condições de operação do ICP OES para a determinação de enxofre.

| Parâmetro  |         |
|--|---------|
| Potência do gerador de rádio frequência (W)            | 1450    |
| Vazão de argônio principal (L min <sup>-1</sup> )      | 15      |
| Vazão de argônio auxiliar (L min <sup>-1</sup> )       | 0,2     |
| Vazão de argônio de nebulização (L min <sup>-1</sup> ) | 0,8     |
| Bomba peristáltica (L min <sup>-1</sup> )              | 2,1     |
| Linha espectral (nm)                                   | 180,669 |
| Nebulizador  | Gencone |
| Vista  | Axial   |

Para avaliação das formas de S na solução absorvedora foi utilizado um cromatógrafo de íons com detector de condutividade (modelo Professional IC 850, Metrohm, Suíça). A coluna de troca aniônica com grupos quartenários de amônio utilizada para separação foi a Metrosep A Supp 5, com 250 x 4 mm d.i, e 5 µm de diâmetro de partícula. A coluna guarda é preenchida com o mesmo material da coluna de troca aniônica e possui 5 x 4 mm d.i. ( Modelo Metrosep A supp 4/5 Guard, Metrohm). A fase móvel utilizada foi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com concentração de 3,2 mmol L<sup>-1</sup> e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub> conforme indicação do fabricante. A bomba utilizada para o impulso da fase móvel foi ajustada para 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

Inicialmente as amostras foram submetidas ao processo de moagem com um moinho criogênico (Spex Certi Prep, mod. 6750, Metuchen, EUA ) sendo que o ciclo de moagem utilizado foi composto por duas etapas: i) congelamento por 120 min em argônio líquido e ii) moagem por 120 min.

Todas as pesagens foram feitas em balança analítica Shimadzu (modelo AY 220, Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil) com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g. Uma prensa de aço Specac (*Manual Hydraulic Press 15 Ton*, Inglaterra) foi utilizada para a produção das pastilhas.

### 3.2 Reagentes

Todas as soluções de referência e demais soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água previamente destilada, deionizada e purificada em um sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, USA), com resistividade mínima de 18 MΩ cm. O ácido nítrico concentrado P.A (65%, Merck, Alemanha) utilizado foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo duoPUR<sup>®</sup>, *Subboiling Distillation System*, Itália).

Na decomposição da amostra por piroidrólise foram utilizadas soluções de NH<sub>4</sub>OH preparada a partir de uma solução de amônia 28-30% (Merck). Também foi utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (Merck) para o preparo de soluções.

No método de decomposição por MIC, foi utilizada uma solução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>, preparada a partir da dissolução do sal (Merk) em água, celulose microcristalina de grau farmacêutico. A pressurização dos frascos foi feita com oxigênio com pureza 99,9% (White Martins, São Paulo, Brasil).

Na determinação de S por ICP OES foi feita uma curva de calibração a partir de uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Spex CertiPrep<sup>®</sup>, USA). O argônio utilizado para a geração do plasma é de 99,998% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil).

### 3.3 Descontaminação dos materiais

As vidrarias utilizadas neste trabalho foram previamente limpas e descontaminadas com álcool etílico absoluto p.a (Vetec) e ácido nítrico 10% (v/v), neste as vidrarias permaneceram por um período de 24 h, sendo posteriormente lavadas com água Milli-Q.

Na decomposição por combustão iniciada por micro-ondas, uma etapa de descontaminação do sistema foi realizada. Nesta etapa, foi aplicado um ciclo de aquecimento durante 10 min com potência de 1000 W e resfriamento de 20 minutos. Após o término do programa, os copos e suportes foram lavados com água purificada. O papel filtro utilizado na combustão foi descontaminado com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v).

A descontaminação do sistema de piroidrólise foi feita após cada amostra. A barqueta retirada do tubo reacional após o procedimento de piroidrólise foi lavada com álcool e água e seca com o auxílio de ar comprimido. Após estar

completamente seca, a barqueta foi introduzida novamente no sistema de piroidrólise e foram aplicadas as condições mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições utilizadas para descontaminação do sistema de piroidrólise.

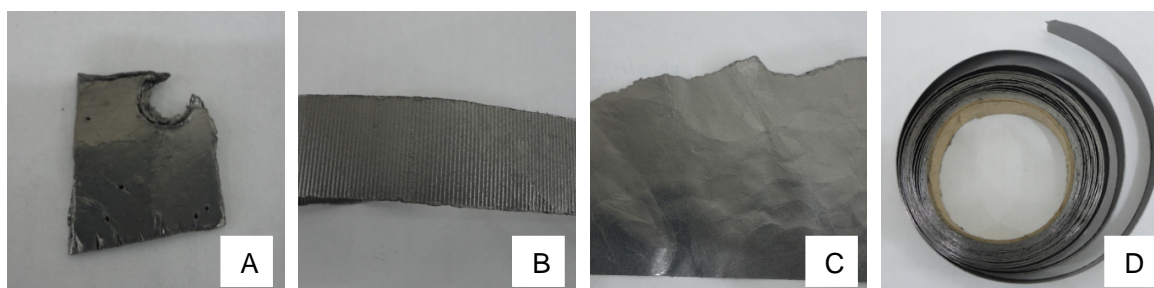
| Parâmetro                             | Condição |
|---------------------------------------|----------|
| Temperatura (°C)                      | 1000     |
| Tempo (min)                           | 20       |
| Vazão de ar (mL min <sup>-1</sup> )   | 200      |
| Vazão de água (mL min <sup>-1</sup> ) | 1        |

### 3.4 Amostras

Quatro amostras foram utilizadas neste trabalho: 03 amostras doadas pela Graftech International (Ohio, EUA) e uma amostra doada pela Centerflon Indústria e Comércio (São Paulo, Brasil).

Para avaliação da exatidão foi empregado o material de referência certificado de coque de petróleo (*Green Petroleum Coke 2718, National Institute of Standard and Technology, USA*).

Neste trabalho foram utilizadas quatro amostras de grafite flexível algumas sendo apresentada na Figura 4, identificadas pelas letras “A”, “B”, “C” e “D”. Todas as otimizações foram feitas com amostra “A”.



**Figura 4.** Amostras de grafite flexível.

### 3.5 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado

Para o procedimento de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado as amostras, previamente, cominuidas foram colocadas em um papel filtro e posicionadas na base do suporte de quartzo. Foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  diretamente no papel filtro. Foram utilizados 6 mL de solução absorvedora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  inseridos no copo de quartzo e posteriormente com o auxílio de uma haste o suporte de quartzo foi colocado no interior do copo.

O sistema foi fechado, os copos fixados no rotor e pressurizados com  $\text{O}_2$ . A pressão no sistema foi de 20 bar para cada frasco o que corresponde a aproximadamente 1 min de pressurização. Após todos os frascos estarem pressurizados, o rotor e este inserido na cavidade do forno de micro-ondas onde o programa de aquecimento utilizado é mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento utilizado no procedimento de MIC para a decomposição de grafite flexível.

| Etapa | Potência (W) | Tempo (min) | Exaustão |
|-------|--------------|-------------|----------|
| 1     | 1400         | 5           | Fan 1    |
| 2     | 0            | 20          | Fan 2    |

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

Após a combustão e a etapa de resfriamento, a pressão dos frascos foi aliviada através da válvula de escape dos gases e, em seguida, os frascos foram retirados do rotor e colocados em um suporte adequado. Na sequência, os frascos foram abertos e o suporte de quartzo foi lavado e retirado do interior do frasco de quartzo. A solução absorvedora foi então transferida para um frasco de polipropileno e aferida ao volume final de 15 mL.



### **3.6 Procedimento de decomposição da amostra utilizando piroidrólise**

As amostras, previamente moídas no moinho criogênico, foram pesadas em barquetas de alumina e inseridas com o auxílio de uma pinça no centro do tubo de quartzo. Em seguida, o forno foi aquecido e, após atingir a temperatura desejada, a bomba peristáltica foi acionada para iniciar o transporte de água até o tubo reator. Um volume de 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizado como solução absorvedora e acondicionado em um frasco de polipropileno de 50 mL. O tempo foi monitorado a partir da formação de vapor de água no sistema.

Após o término do tempo total de piroidrólise, o frasco contendo a solução absorvedora foi aferido a 30 mL. A solução resultante foi analisada por ICP OES para a determinação de S. Ao final de cada experimento o sistema foi resfriado até atingir uma temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para a retirada da barqueta. Em seguida, promoveu-se a descontaminação do sistema de piroidrólise mediante a passagem de vapor de água sem a presença de amostra.

#### **3.6.1 Parâmetros avaliados na piroidrólise**

Os parâmetros avaliados no sistema de piroidrólise foram temperatura, tempo de reação e solução absorvedora. A escolha da melhor condição a ser utilizada foi feita a partir da avaliação da concentração de S obtida após a piroidrólise.

##### **3.6.1.1 Avaliação de temperatura**

Para a avaliação da temperatura, investigou-se uma faixa de  $600$  a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  e as demais condições iniciais avaliadas estão mostradas na Tabela 4. A concentração de enxofre nas soluções obtidas por piroidrólise foram determinadas por OES.

**Tabela 4.** Condição inicial utilizada no sistema de piroidrólise para otimização da temperatura.

| Parâmetro                             | Condição                                       |
|---------------------------------------|--|
| Tempo (min)                           | 13   |
| Vazão de ar ( $\text{L min}^{-1}$ )   | 0,2  |
| Vazão de água ( $\text{L min}^{-1}$ ) | 0,5  |
| Acelerador                            | -  |
| Tubo reacional                        | Quartzo  |
| Barqueta                              | Alumina  |
| Solução Absorvedora                   | $\text{NH}_4\text{OH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ |
| Volume solução absorvedora (mL)       | 10   |

### 3.6.1.2 Avaliação do tempo de aquecimento do reator

Os testes de otimização do tempo para avaliação da total volatilização do S no sistema de piroidrólise foram feitos em triplicatas com duração de 10 a 50 min. A avaliação do tempo de aquecimento também permitiu avaliar a existência de efeito de memória.

### 3.6.1.3 Avaliação da solução absorvedora

Para o estudo da solução absorvedora ideal para absorção de S, foram avaliadas soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0,01 a 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,25 a 1  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$  de 0,1 a 14  $\text{mol L}^{-1}$  e água. A escolha da solução mais eficiente na retenção do S foi feita mediante a determinação por ICP OES. A condição de temperatura e tempo utilizada foram as otimizadas nos itens 3.6.1.1 e 3.6.1.2.

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

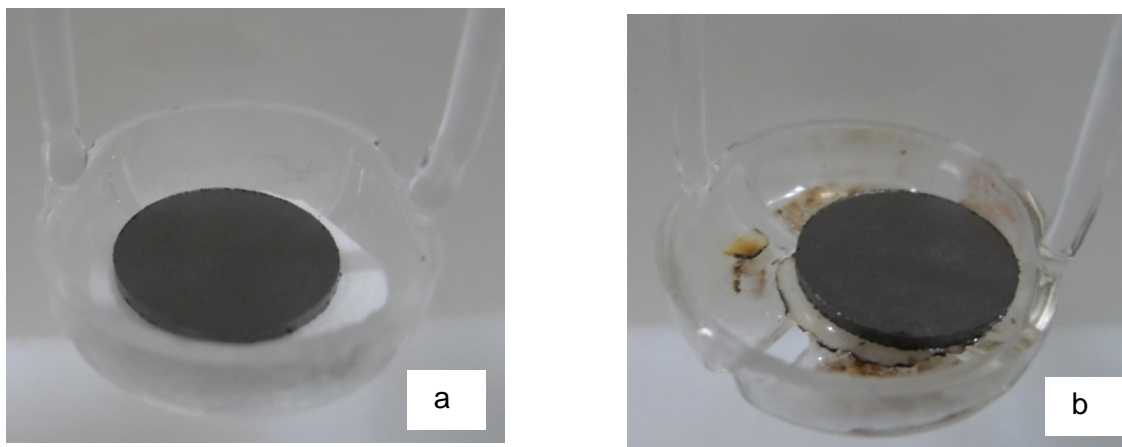
*Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados aos procedimentos preparo de amostra e posterior determinação de enxofre nas amostras de grafite flexível. Inicialmente será descrita a otimização dos parâmetros relacionados ao sistema de MIC e piroidrólise. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a determinação de enxofre para as quatro amostras de grafite flexível e para o CRM.*

#### 4.1 Combustão iniciada por micro-ondas

Os parâmetros utilizados para a decomposição da grafite flexível utilizando MIC foram os mesmos descritos por Pereira e colaboradores.<sup>20</sup> A amostra foi prensada na forma de uma pastilha por meio de compressão em prensa hidráulica.

Cerca de 200 mg de amostra pulverizada foram pesados e colocados em uma prensa hidráulica, onde foi aplicada uma pressão de 2 ton durante 1 min. Em seguida, a amostra na forma de pastilha, foi colocada sobre o suporte de quartzo, com um papel filtro e 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após, o suporte foi introduzido no frasco de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e este foi pressurizado com 20 bar de  $\text{O}_2$ . Finalmente, o frasco de quartzo foi submetido ao programa de aquecimento descrito na Tabela 2.

A Figura 5 mostra a pastilha (a) antes e (b) depois do procedimento de decomposição utilizando MIC.



**Figura 5.** Aspecto da pastilha de 200 mg de amostra submetida a pressão de 2 ton durante 1 min (a) antes e (b) depois do procedimento de MIC.

As Figuras 5a e 5b mostram que a amostra não sofreu combustão quando submetida ao procedimento de preparo de amostra utilizando MIC. Além disso, a queima do papel filtro em baixo da amostra também não foi observada.

<sup>20</sup> Pereira, J. S. F., et al., *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.

Esse fato pode estar atribuído a eficiência da utilização da grafite flexível como material de blindagem de radiação eletromagnética interferente (EMI).<sup>65</sup> Os materiais utilizados para blindagem da EMI, basicamente previnem a propagação de uma onda eletromagnética de uma região para outra através de condução ou reflexão da radiação.<sup>66</sup> Os materiais utilizados para blindagem de EMI sofrem interação física apenas superficial com a radiação e esse fenômeno é denominado efeito *skin*. Este efeito é proporcional a área superficial do material, sendo que, quanto maior a área superficial, mais acentuado é o fenômeno.

A grafite flexível por ser produzida a partir da expansão da grafite, apresenta uma área superficial também expandida, ou seja, maior quando comparada com a grafite, desta forma sua capacidade de blindagem de EMI é aumentada. A propriedade deste material de blindar a radiação eletromagnética dificulta a utilização do método de MIC para decomposição desta amostra.

Devido à ineficiência de decomposição da amostra quando utilizado as condições previamente descritas, foram necessários novos experimentos para viabilizar a utilização do MIC para a decomposição da grafite flexível, os quais serão descritos a seguir.

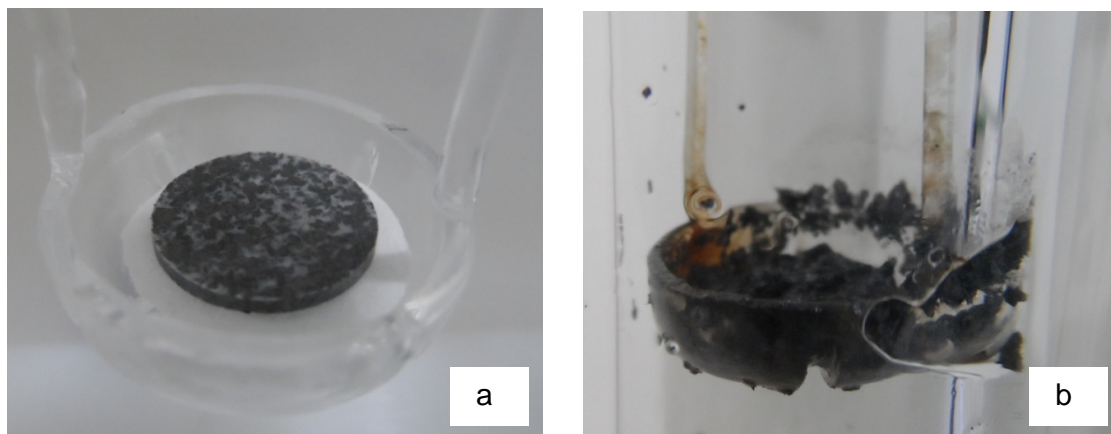
Devido à baixa energia requerida pela celulose microcristalina para sofrer combustão, a mesma foi investigada como um auxiliar de queima da grafite flexível. Desta forma, foi preparada uma pastilha contendo uma mistura de 100 mg de amostra previamente moída e 100 mg de celulose. Na Figura 5 observa-se a amostra (a) antes e (b) após a combustão por MIC.

---

<sup>65</sup> Chung, D. D. L., *Carbon* 39 (2001) 279-285.

<sup>66</sup> Thomassin, J. M., et al., *Materials Science and Engineering: R: Reports*.

As Figuras 6a e 6b demonstram que mesmo com a utilização da celulose microcristalina, como auxiliar de combustão, não houve queima da amostra, sendo um indicativo de que a decomposição de amostras de grafite flexível na forma de pastilha não é possível por MIC.

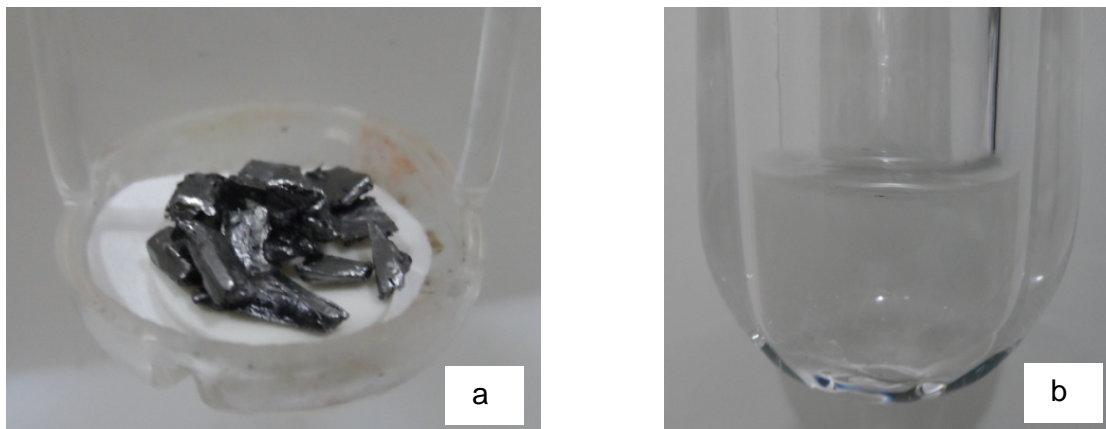


**Figura 6.** Aspecto da pastilha contendo 100 mg de amostra e 100 mg de celulose sobre papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  (a) antes e (b) após o processo de MIC.

Devido à dificuldade para queima da amostra, avaliou-se a combustão desta quando cortada em pequenos pedaços (aproximadamente 5 x 5 mm) e posicionada diretamente sobre o papel filtro umedecido com a solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Para esse procedimento, a amostra foi cortada com o auxílio de uma tesoura previamente descontaminada. Massas de amostra entre 100 e 200 mg foram avaliadas, sendo observada uma combustão completa com 100 mg de amostra.

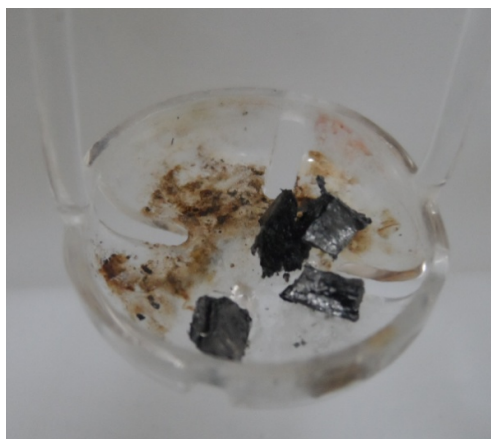
Para tentar proceder a combustão com massa maior que 100 mg de grafite flexível, diferentes experimentos foram conduzidos, uma vez que, ao aumentar a massa na etapa de preparo de amostra, melhora-se o LD do método, além de minimizar problemas relacionados a representatividade da amostra.

A partir disso, foi avaliada a utilização de uma pastilha de celulose microcristalina (100 mg) para aumentar a capacidade de queima de massas maiores de amostra. Essa pastilha foi colocada diretamente sobre o papel filtro previamente umedecido com a solução com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sobre a pastilha de celulose foi colocada a amostra cortada, como é mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** Suporte de quartzo contendo: (a) papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ ; pastilha de 100 mg de celulose microcristalina; 200 mg de amostra “A” cortada; (b) solução absorvedora após decomposição amostra “A”.

Com a utilização de 200 mg de amostra cortada colocada sobre a pastilha de celulose microcristalina foi observada a combustão completa da amostra. A pressão máxima observada no sistema foi de 64 bar, valor considerado seguro uma vez que o máximo recomendado pelo fabricante é de 80 bar. Outros experimentos foram realizados utilizando massa de amostra de 300 mg, porém a combustão foi incompleta. Após verificar a eficiência na decomposição de 200 mg da amostra “A” por MIC, o mesmo tratamento foi aplicado à amostra “B”. No entanto, a amostra “B” não queimou completamente como demonstrado na Figura 8.

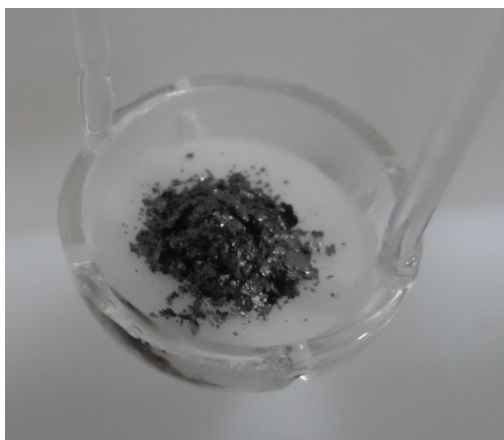


**Figura 8.** Aspecto da decomposição incompleta da amostra “B” após MIC.

Pode-se supor que o comportamento diferente destas amostras esteja relacionado com a compressão a qual a grafite expandida da amostra “B” foi submetida durante o processo de fabricação das folhas de grafite flexível. Segundo Celzard e colaboradores<sup>2</sup>, as amostras podem ser submetidas a diferentes taxas de compressão.

Desta forma, pôde-se supor que a amostra “A” por estar menos compactada, apresenta uma maior área superficial em contato com o O<sub>2</sub>, levando assim a decomposição da mesma.

Após a verificação desta diferença no comportamento das amostras frente à combustão iniciada por micro-ondas, novos estudos foram iniciados. O objetivo dos experimentos descritos a seguir foi encontrar uma condição única para a decomposição das quatro amostras de grafite flexível com a utilização do método de MIC. Uma vez que a superfície de contato mostrou ser um fator relevante na eficiência de decomposição da amostra, os experimentos foram realizados após esta ser submetida à moagem criogênica. Na Figura 9 está mostrada a amostra moída acondicionada sobre o suporte de quartzo.



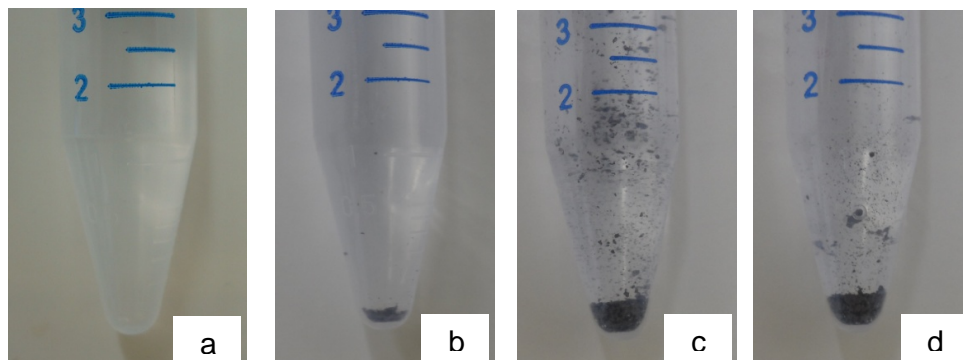
**Figura 9.** Suporte contendo papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  e amostra “B” moída.

Foram avaliadas massas de 25, 50, 100 e 150 mg, sendo estas colocadas diretamente sobre o papel filtro umedecido com a solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

<sup>2</sup> Celzard, A., et al., *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.



Na Figura 10 a pode ser observada a diferença do aspecto de decomposição das massas avaliadas. Pode-se verificar que massas maiores que 25 mg não foram decompostas utilizando MIC.



**Figura 10.** Soluções resultantes após decomposição de diferentes massas da amostra “B”, frasco a, b, c e d correspondes respectivamente a 25, 50, 100 e 150 mg de amostra.

Na Tabela 5 são apresentadas as condições escolhidas para a decomposição das amostras de grafite flexível após os testes preliminares.

**Tabela 5.** Condições adotadas para decomposição de amostras de grafite flexível.

| Parâmetro                        | Condição   |
|----------------------------------|--|
| Papel filtro                     | Sim  |
| Auxiliar de ignição de combustão | 50 $\mu\text{L}$ de $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 6 mol $\text{L}^{-1}$ |
| Amostra                          | moída criogenicamente  |
| Massa de amostra (mg)            | 25   |
| Pressão de oxigênio (bar)        | 20   |

## 4.2 Sistema de piroidrólise

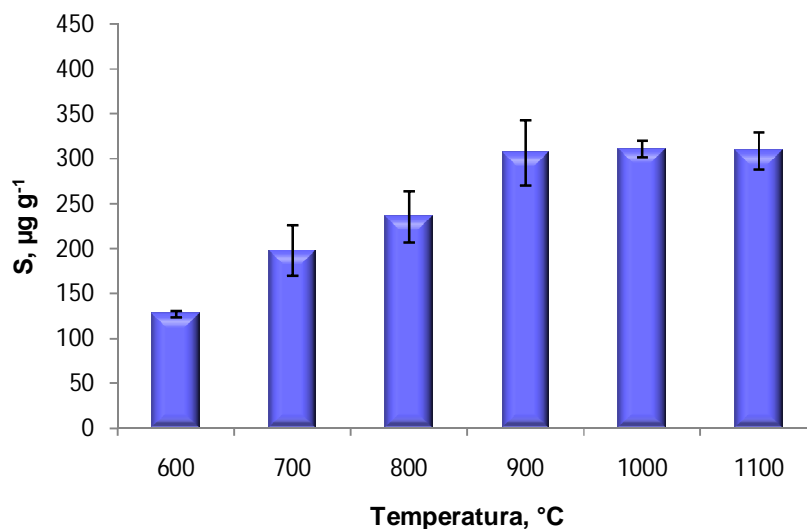
Os experimentos de otimização foram conduzidos mediante a determinação de S na amostra “B”. Inicialmente, foram avaliadas as variáveis vazão de água e ar. As condições de vazão de ar e água foram ajustadas em 0,2  $\text{L min}^{-1}$  e 0,5  $\text{L min}^{-1}$  respectivamente. Porém, devido a baixa densidade da amostra, esta foi projetada no interior do tubo reacional devido a elevada vazão de ar e/ou água. Para tanto,

observou-se que com as vazões de ar e água de 0,1 e 0,5 L min<sup>-1</sup> respectivamente, não ocorreu mais a projeção da amostra no interior do tubo reacional. Desta maneira, estas vazões de ar e água foram utilizadas nos experimentos posteriores. Sendo assim, foram feitas otimizações das demais variáveis do sistema de piroidrólise com o objetivo de obter a melhor condição de volatilização do enxofre da grafite flexível. Para realização de tais experimentos, a barqueta de alumina contendo a amostra foi inserida no tubo reacional a temperatura inferior a 200 °C. Após cada piroidrólise, foi aplicada uma etapa de descontaminação do sistema como descrito no item 3.3.

#### 4.2.1 Avaliação da temperatura

Para avaliação da temperatura adequada na volatilização do enxofre da grafite flexível, foi inicialmente utilizado como solução absorvedora NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A solução de NH<sub>4</sub>OH foi escolhida, já que os vapores de S são ácidos. Além disso, havia um desejo inicial de realizar a determinação simultânea de halogênios que requerem soluções alcalinas. A vazão de ar e água foi mantida em 0,1 e 0,5 L min<sup>-1</sup> respectivamente, e variou-se a temperatura do forno de 600 e 1100 °C. A massa utilizada foi de 100 mg de amostra e o tempo para remoção do S foi mantido em 15 min.

Após a realização dos experimentos foi possível verificar que para temperaturas superiores a 900 °C não se observa diferença significativa para valores de S, como demonstrado na Figura 11. Contudo, decidiu-se aplicar uma temperatura de 1000 °C para os experimentos subsequentes, uma vez que para esta temperatura o desvio padrão relativo foi inferior a 5%.



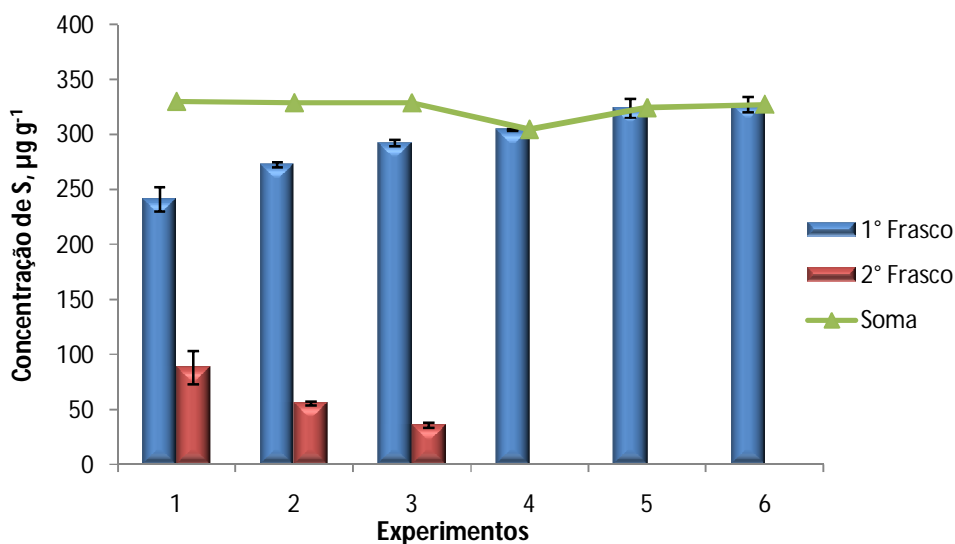
**Figura 11.** Volatilização do enxofre utilizando 100 mg de amostra em diferentes temperaturas (600 a 1100 °C). Condições da piroidrólise: vazão de ar – 0,1 L min<sup>-1</sup>; vazão de água – 0,5 min L<sup>-1</sup>; tempo – 10 min (n=3).

#### 4.2.2 Avaliação do tempo da reação de piroidrólise

A avaliação do tempo de reação necessário para total remoção do S da amostra foi estudado. Para este experimento, um tempo total de 50 min foi utilizado para cada ensaio, desta forma, pode-se avaliar qual o tempo necessário para que o S pudesse ser completamente volatilizado e posteriormente retido na solução absorvedora.

Em um primeiro momento, um frasco coletor contendo 10 mL da solução absorvedora de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, permaneceu no sistema por 10 min. Após decorrido esse tempo, o frasco foi substituído por outro contendo 10 mL da solução absorvedora igual à utilizada anteriormente, totalizando um tempo de 50 min.

Os experimentos subsequentes foram feitos aumentando o tempo de permanência do primeiro frasco coletor e diminuindo o do segundo, sempre mantendo um tempo total de 50 min. Na Figura 12, são demonstrados os resultados para S obtidos para as soluções coletadas no primeiro e no segundo frasco, assim como a soma da concentração de S.



**Figura 12.** Determinação do tempo necessário para total remoção de enxofre do sistema: Tempo de coleta do 1º Frasco – 10 min (1), 15 min (2), 20 min (3), 30 min (4), 40 min (5) e 50 min (6); Tempo de coleta do 2º Frasco – 40 min (1), 35 min (2), 30 min (3), 20 min (4), 10 min (5), 0 min (6). Temperatura 1000 °C. (n=3)

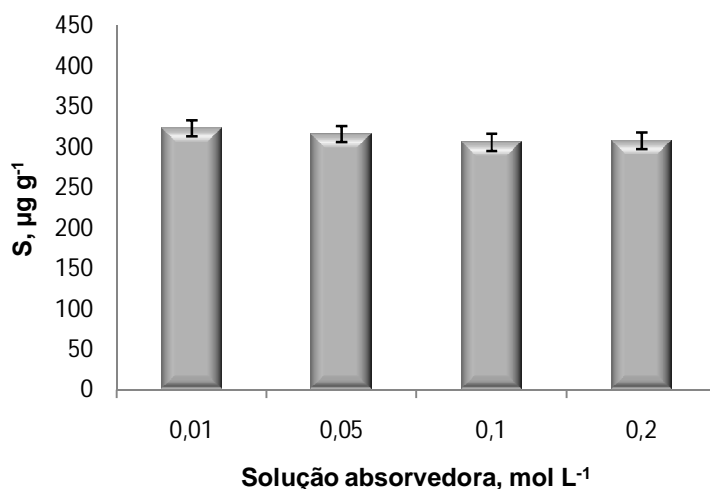
Os experimentos 5 e 6 da Figura 12 demonstram que para a volatilização total do S da grafite flexível é necessário um tempo mínimo de 40 min. Apesar do resultado da coleta do 2º frasco no experimento 4 apresentar concentração de S inferior ao LD de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , a concentração de S é inferior a obtida nos experimentos 5 e 6. A soma do 1º e 2º frasco nos testes 1, 2 e 3, mostraram concordância com os valores obtidos para o S total encontrado nos experimentos 5 e 6.

Ao observar o elevado tempo necessário para a remoção total do S de 100 mg de amostra, não foram feitas avaliações de maiores massas de amostra, uma vez que poderia levar a um aumento no tempo de reação acarretando na diminuição da frequência analítica.

Desta maneira, fixou-se o tempo em 40 min e iniciou-se a avaliação da solução absorvedora ideal para retenção dos compostos de S removidos da amostra durante a piroidrólise.

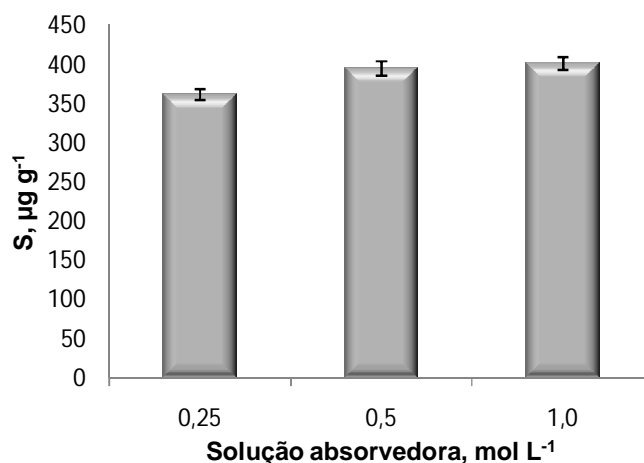
### 4.2.3 Avaliação da solução absorvedora

Para a avaliação da solução absorvedora, iniciou-se investigação com a utilização de soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  uma vez que esta solução é utilizada como solução absorvedora de halogênios. Cabe destacar que inicialmente se desejava a determinação simultânea de S e halogênios. Na Figura 13, estão apresentados os resultados de S obtidos para concentrações de 0,01; 0,05; 0,10 e 0,20  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Figura 13.** Concentração de enxofre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em diferentes concentrações de solução absorvedora de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , após decomposição por piroidrólise; Temperatura  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; Massa  $100\text{ mg}$ ; Tempo  $40\text{ min}$ . ( $n=3$ )

Não foi observada diferença significativa entre as diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  avaliadas (ANOVA, nível de confiança 95%). Como não foi possível a determinação de halogênios, já que a concentração destes elementos é muito baixa no material analisado, decidiu-se avaliar outras soluções absorvedoras para determinação de S. Baseado em trabalhos na literatura que utilizam  $\text{H}_2\text{O}_2$  como solução absorvedora para posterior determinação de S, neste trabalho foram avaliadas soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas concentrações de 0,25; 0,5 e  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  como solução absorvedora, conforme Figura 14.



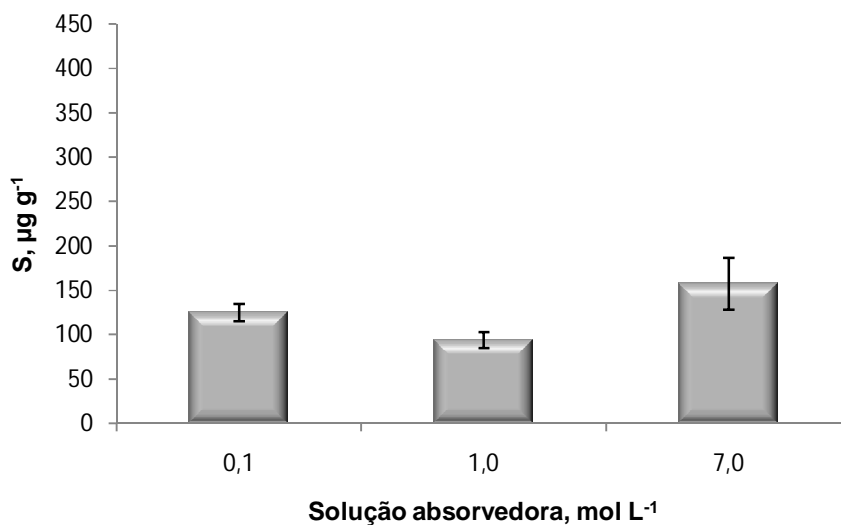
**Figura 14.** Concentração de enxofre em diferentes soluções absorvedoras de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após piroidrólise. Temperatura 1000 °C; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3)

Observou-se que as concentrações de S obtidas para as soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são superiores às encontradas para soluções de NH<sub>4</sub>OH. Aplicando-se teste estatístico não se observa diferença significativa entre as soluções de 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>, enquanto que para a solução de 0,25 mol L<sup>-1</sup> apresentou valores inferiores as demais soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Soluções de HNO<sub>3</sub> (0,1; 1,0; e 7,0 mol L<sup>-1</sup>) foram avaliadas já que trabalhos na literatura utilizam este tipo de solução absorvedora para métodos de combustão para posterior determinação de S.<sup>53,67</sup> Na Figura 15 pode-se observar que as concentrações de S são significativamente menores que aquelas obtidas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

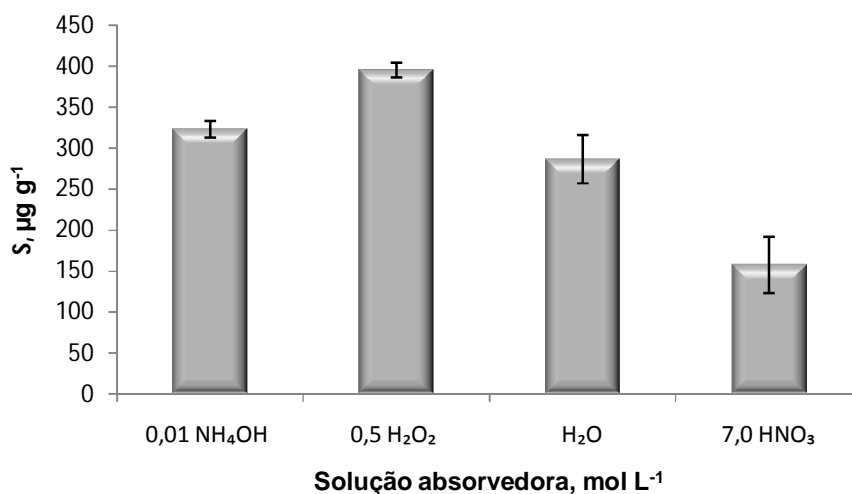
<sup>53</sup> Mello, P., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.

<sup>67</sup> Pereira, J. S. F., et al., *Spectro. Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.



**Figura 15.** Concentração de S em diferentes soluções absorvedoras de HNO<sub>3</sub>, após piroidrólise Temperatura 1000 °C; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3)

Desta forma, na Figura 16 são comparadas as diferentes soluções absorvedoras testadas. Pode-se observar que as maiores concentrações de S foram obtidas com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assim como estas foram concordantes com os valores encontrados para S nas decomposições aplicando o método de MIC.



**Figura 16.** Concentração de enxofre em diferentes soluções absorvedoras após a piroidrólise Temperatura 1000 °C; Massa 100 mg; Tempo 40 min. (n=3)

Na Tabela 6 são apresentadas as condições utilizadas na decomposição das amostras de grafite flexível para posterior determinação de S por ICP OES.

**Tabela 6.** Condições ótimas utilizadas no sistema de piroidrólise para separação de S da grafite flexível.

| Parâmetro  | Condição |
|--|----------|
| Temperatura (°C)   | 1000     |
| Tempo (min)  | 40       |
| Massa de amostra (mg)  | 100      |
| Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )                                       | 0,1      |
| Vazão de água (L min <sup>-1</sup> )                                     | 0,5      |
| Acelerador   | ---      |
| Tubo reacional   | Quartzo  |
| Barqueta   | Alumina  |
| Solução Absorvedora H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> ) | 0,5      |
| Volume (mL)  | 10       |

As condições ótimas obtidas para a volatilização do S da grafite flexível no sistema de piroidrólise foram aplicadas às demais amostras. Os resultados obtidos após determinação de S por ICP OES utilizando os diferentes métodos de preparo de amostra empregados estão descritos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados obtidos para determinação de S em amostras de grafite flexível após MIC e piroidrólise (n = 3).

| Amostra | MIC (µg g <sup>-1</sup> ) | Piroidrólise (µg g <sup>-1</sup> ) |
|---------|---------------------------|------------------------------------|
| A       | 877 ± 34                  | 870 ± 16                           |
| B       | 383 ± 15                  | 395 ± 9                            |
| C       | 368 ± 14                  | 379 ± 12                           |
| D       | 335 ± 13                  | 349 ± 8                            |

De acordo com a Tabela 7 pode-se observar que os resultados das concentrações de S, obtidos através da determinação por ICP OES após piroidrólise



e MIC, não apresentaram diferença significativa (teste *t-student* nível de confiança 95%).

Para a confirmação da exatidão dos métodos de piroidrólise e MIC, foi utilizado o material de referência certificado, NIST SRM 2718 *Green petroleum coke*. Os resultados obtidos em ambos os métodos de preparo de amostra são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados obtidos para S (determinações feitas por ICP OES) em material de referência certificados após a decomposição por MIC e piroidrólise conforme tabela 5 e 6 (n = 3).

| NIST        | Valor encontrado S $\mu\text{g g}^{-1}$ | Concordância % |
|-------------|---|----------------|
| Pioidrólise | 45290 $\pm$ 585                         | 96             |
| MIC         | 48600 $\pm$ 289                         | 103            |

Valor certificado 47.030  $\pm$  79  $\mu\text{g g}^{-1}$

Observa-se boa concordância para o material de referência certificado preparado por MIC e pioidrólise.

Os LDs e o LQs obtidos pelos métodos de decomposição aplicados a amostra de grafite flexível são apresentados na Tabela 9. Cabe-se destacar que há possibilidade de diminuição no LD para o método de pioidrólise quando utilizadas massas maiores. Contudo, o tempo total necessário para remoção completa do S da deve ser superior ao utilizado, desta forma diminuindo a frequência analítica do método.

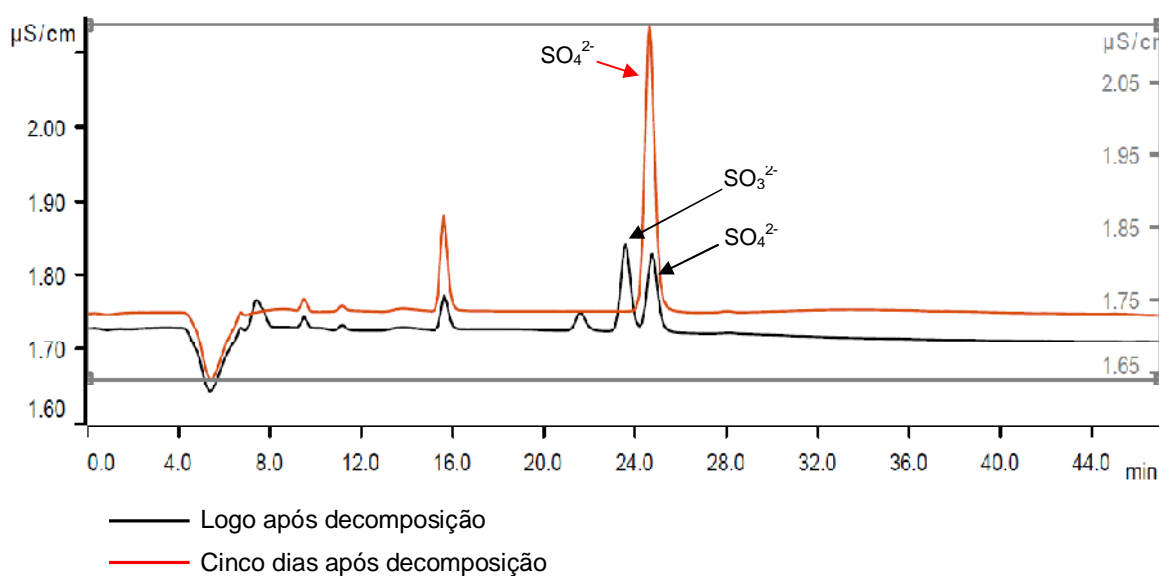
**Tabela 9.** Limites de detecção e quantificação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos na determinação de S por ICP OES para MIC e pioidrólise.

| Método      | LD | LQ  |
|-------------|----|-----|
| Pioidrólise | 25 | 54  |
| MIC         | 45 | 104 |

#### 4.2.4 Cromatografia de íons

Neste trabalho foi desenvolvido, também um monitoramento da conversão das formas voláteis de S liberadas durante a etapa de piroidrólise em diferentes soluções absorvedoras. Para esse monitoramento, foram utilizados os cromatogramas fornecidos pela técnica de cromatografia de íons

Na Figura 17 observa-se que as espécies de S são absorvidas em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  principalmente nas formas de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).



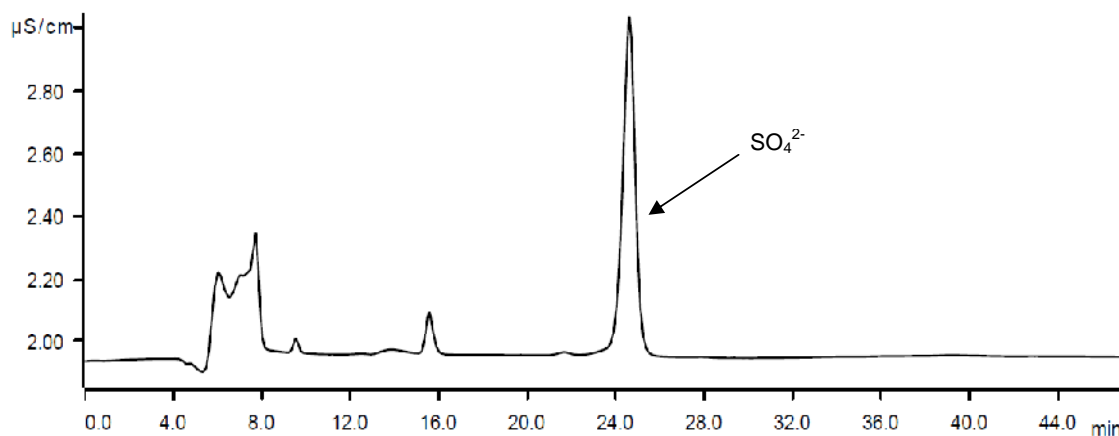
**Figura 17.** Perfil cromatográfico indicando as espécies de S retidas em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

O cromatograma fornecido pela IC proveniente da solução absorvedora de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , referente ao preparo de amostra por piroidrólise logo após ser coletada, apresenta a formação de dois sinais nos tempos de retenção referente aos íons  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ao se observar esse comportamento das espécies de S formadas na piroidrólise em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foi feito então um monitoramento para verificar se estas espécies permaneceriam estáveis nesta solução.

Se observou que a conversão do íon  $\text{SO}_3^{2-}$  na forma mais estável de  $\text{SO}_4^{2-}$  ocorreu de forma lenta, sendo que somente após 5 dias pode-se verificar a presença de apenas um sinal no cromatograma referente ao íon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Ao utilizar como solução absorvedora peróxido de hidrogênio, o cromatograma apresentado logo após a etapa de preparo de amostra por piroidrólise indicou que houve apenas a formação do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  como se pode observar na

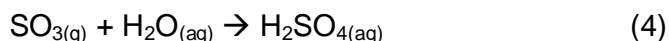
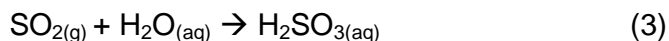
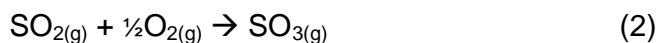
Figura 18, indicando assim que ocorreu uma total conversão das espécies de S provenientes da piroidrólise no momento da absorção em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



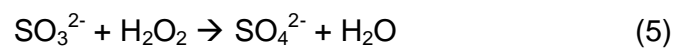
**Figura 18.** Cromatograma da solução absorvedora de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após piroidrólise.

Com base nas informações fornecidas pelos cromatogramas pode-se verificar a importância da utilização da solução absorvedora apropriada no método de piroidrólise para posterior determinação de S, principalmente se a técnica de determinação for baseada na condutividade das espécies iônicas em solução.

As diferentes espécies de S são formadas devido à elevada temperatura (1000 °C) empregada no processo. Possivelmente, o enxofre é decomposto nos gases SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> e estas espécies em solução aquosa podem formar H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Abaixo estão representadas as prováveis reações para o enxofre durante a piroidrólise das amostras de grafite flexível (Equações 2, 3 e 4)



A equação 5 apresenta a oxidação do SO<sub>3</sub> pela ação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução absorvedora.



Quando utilizada solução absorvedora de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esta forneceu um potencial de oxidação necessário para que ocorresse a conversão total das espécies de S a  $\text{SO}_4^{2-}$ , desta forma, a técnica de IC pode ser utilizada como ferramenta na determinação da concentração total de S em solução.

## 5 CONCLUSÕES

---

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, é possível concluir que o sistema de piroidrólise é eficiente na decomposição das amostras de grafite flexível para posterior determinação de S. O sistema de piroidrólise possui custo relativamente baixo e a quantidade de reagentes empregados no processo é mínimo o que torna o método desenvolvido bastante versátil. Os resultados obtidos ressaltam a necessidade da utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como solução absorvedora para determinação de S.

O método de piroidrólise permitiu limite de quantificação de  $54 \mu\text{g g}^{-1}$ . Uma das amostras utilizadas neste trabalho não se encontra dentro dos parâmetros preconizados pela norma GE D5OYP12 (*Non metallic Impurity Limits, General Electric Nuclear Energy Company*).

Cabe destacar que a solução absorvedora pode ser aplicada tanto na determinação de enxofre por ICP OES como para determinação utilizando cromatografia de íons, uma vez que a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  garantiu a total conversão das espécies de S em  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Não se observou diferença significativa quando comparados os resultados obtidos por MIC e piroidrólise. Além disso, concordância superior a 95% foi observado na análise de material de referência certificado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Anderson, S. H., Chung, D. D. L., Exfoliation of intercalated graphite, *Carbon* 22 (1984) 253-263.
2. Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., Modelling of exfoliated graphite, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 93-179.
3. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A. K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 638-670.
4. Chung, D. D. L., Exfoliation of graphite, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 4190-4198.
5. Chugh, R., Chung, D. D. L., Flexible graphite as a heating element, *Carbon* 40 (2002) 2285-2289.
6. Luo, X., Chung, D. D. L., Flexible graphite under repeated compression studied by electrical resistance measurements, *Carbon* 39 (2001) 985-990.
7. Savchenko, D., Serdan, A., Morozov, V., Van Tendeloo, G., Ionov, S., Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation, *New Carbon Materials* 27 (2012) 12-18.
8. Xiling, C., Kemin, S., Jihui, L., Jinpeng, L., Preparation of lower-sulfur content and expandable graphite, *Carbon* 34 (1996) 1599-1600.
9. Bloxam, T. W., A rapid method for the determination of fluoride in silicate rocks, *Chemical Geology* 3 (1968) 89-94.
10. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Spadoa, L. C., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1193-1198.
11. Tan, J. C., Cheetham, A. K., Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1059-1080.
12. Furdin, G., Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials, *Fuel* 77 (1998) 479-485.
13. Celzard, A., Marêché, J. F., Furdin, G., Surface area of compressed expanded graphite, *Carbon* 40 (2002) 2713-2718.
14. Chen, P.-H., Chung, D. D. L., Dynamic mechanical behavior of flexible graphite made from exfoliated graphite, *Carbon* 50 (2012) 283-289.

15. Kobayashi, M., Toda, H., Takeuchi, A., Uesugi, K., Suzuki, Y., Three-dimensional evaluation of the compression and recovery behavior in a flexible graphite sheet by synchrotron radiation microtomography, *Materials Characterization* 69 (2012) 52-62.
16. Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C., Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 1068-1133.
17. Rocha, D. L., Batista, A. D., Rocha, F. R. P., Donati, G. L., Nóbrega, J. A., Greening sample preparation in inorganic analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 45 (2013) 79-92.
18. Krug, J. F., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010), pp. (Capítulo V) 141-143.
19. Hoening, M., Preparation steps in environmental trace element analysis — facts and traps, *Talanta* 54 (2001) 1021-1038.
20. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, É. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
21. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 15-36.
22. Flores, E. M. M., Muller, E. I., Duarte, F. A., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Determination of Trace Elements in Fluoropolymers after Microwave-Induced Combustion, *Analytical Chemistry* 85 (2012) 374-380.
23. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, É. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1065-1071.
24. Rice, T. D., Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta* 35 (1988) 173-178.
25. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Enders, M. S. P., Moreira, C. M. M., Müller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Pyrohydrolysis of carbon nanotubes for Br and I determination by ICP-MS, *Microchemical Journal* 101 (2012) 54-58.
26. Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides, *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346.
27. Newman, A. C. D., A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1968) 827-831.

28. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, É. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, É. M. M., Dressler, V. L., Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.
29. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, É. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, É. M. M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition, *Analytica Chimica Acta* 466 (2002) 117-123.
30. Schnetger, B., Muramatsu, Y., Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
31. Taflik, T., Duarte, F. A., Flores, É. L. M., Antes, F. G., Paniz, J. N. G., Flores, É. M. M., Dressler, V. L., Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 488-495.
32. Eberle, A. R., Pinto, L. J., Lerner, M. W., Dissolution and Assay of Elemental Boron, *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1282-1285.
33. Caldwell, V. E., Determination of Chloride in Glass by Pyrohydrolysis, *Analytical Chemistry* 38 (1966) 1249-1250.
34. McKinley, G. J., Wendt, H. F., Determination of Boron in Refractory Borides by Pyrohydrolysis, *Analytical Chemistry* 37 (1965) 947-950.
35. Evans, K. L., Tarter, J. G., Moore, C. B., Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluorine, chlorine, and sulfur in geological samples, *Analytical Chemistry* 53 (1981) 925-928.
36. Hall, G. E. M., MacLaurin, A. I., Vaive, J., The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulphur using pyrohydrolysis and ion chromatography, *Journal of Geochemical Exploration* 26 (1986) 177-186.
37. Kudermann, G., Blaufuß, K.-H., Determination of phosphorus, sulfur and chlorine in high-purity aluminium, *Microchimica Acta* 101 (1990) 273-279.
38. Michel, A., Villemant, B., Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials, *Geostandards Newsletter* 27 (2003) 163-171.
39. Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal, *Fuel* 87 (2008) 559-564.
40. Borda, P., Determination of sulphur in organometallic compounds by the oxygen flask method, *Analytica Chimica Acta* 196 (1987) 355-357.



41. Krug, F. J., Métodos de Preparo de Amostras Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 141-143.
42. Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst, *Fuel* 86 (2007) 715-721.
43. Belcher, R., Campbell, A., Gouverneur, P., MacDonald, A., 585. Submicro-methods of organic analysis. Part XV. Determination of sulphur by the oxygen-flask method, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1962) 3033-3037.
44. Moraes, D. P. d., Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por micro-ondas, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria/UFSM, Santa Maria/RS, 2006.
45. Pereira, J. S. F., Determinação de cloro por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.
46. Flores, É. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
47. Fung, Y. S., Dao, K. L., Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.
48. Fung, Y. S., Dao, K. L., Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 347-355.
49. Barin, J. S., Determinação de metais e não-metals em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por radiação microondas, PPGCTF, Univeridade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria/RS (2003).
50. Flores, É. M. d. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-Assisted Sample Combustion: A Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
51. Mesko, M. F., de Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., de Moraes Flores, É. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.
52. Pereira, J. S., Mello, P. A., Duarte, F. b. A., Santos, M. d. F. t. P., Guimarães, R. C., Knapp, G. e., Dressler, V. L., Flores, E. r. M., Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.

53. Mello, P., Fagundes Pereira, J. S., de Moraes, D. P., Dressler, V. L., de Moraes Flores, E. M., Knapp, G., Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.
54. Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 2<sup>a</sup> ed., Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos, (1999), pp. 2.1 - 3.30.
55. Nölte, J., ICP Emission Spectrometry - A Practical Guide, WILEY-VCH ed., Alemanha 2003, pp.
56. Dean, J. R., Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Analytical Techniques in the Sciences - (AnTS) John Wiley & Sons, New Castle, UK, 2005, pp.
57. Skoog, D. A., Principles of instrumental analysis, Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 2007, pp.
58. Thomas, D. H., Rey, M., Jackson, P. E., Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 181-186.
59. Jackson, P. E., Ion chromatography in environmental analysis, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2000).
60. Haddad, P. R., Jackson, P. E., Shaw, M. J., Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection, *Journal of Chromatography A* 1000 (2003) 725-742.
61. Jeyakumar, S., Raut, V. V., Ramakumar, K. L., Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis, *Talanta* 76 (2008) 1246-1251.
62. Blackwell, P. A., Cave, M. R., Davis, A. E., Malik, S. A., Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection, *Journal of Chromatography A* 770 (1997) 93-98.
63. Müller, C. C., Determinação de boro em amostras de carvão de sílicio, utilizando pirólise e ICP OES, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, (2012).
64. Weiss, J., Handbook of ion chromatography, 2 Volumes, Recherche, 2004, pp.
65. Chung, D. D. L., Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, *Carbon* 39 (2001) 279-285.
66. Thomassin, J.-M., Jérôme, C., Pardoën, T., Bailly, C., Huynen, I., Detrembleur, C., Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*.

- 
67. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, É. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.