

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

Sandra Meinen da Cruz

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS
EMPREGANDO O EFEITO MAXWELL-WAGNER E DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS**

Santa Maria, RS

2017

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS
EMPREGANDO O EFEITO MAXWELL-WAGNER E DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS**

por

Sandra Meinen da Cruz

Tese 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 Doutor em Ciências.

Santa Maria, RS, Brasil

2017

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 Tese de Doutorado

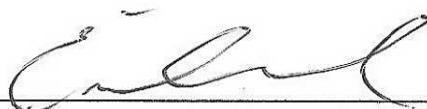
**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS
EMPREGANDO O EFEITO MAXWELL-WAGNER E DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS**

Elaborada por

Sandra Meinen da Cruz

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Erico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM)




Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC)



Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM)



Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM)



Dr. Luiz Frederico Rodrigues (PUC)

Santa Maria, 03 de junho de 2017

Declaração

A pesquisa descrita nesta tese foi totalmente elaborada por mim, e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta tese (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Sandra Meinen da Cruz
Sandra Meinen da Cruz

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pela bolsa de estudos concedida.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pelo incentivo, pela amizade, ensinamentos, contribuições para o crescimento profissional e pessoal, além do exemplo de dedicação profissional.

Ao **Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi**, pelas grandes contribuições ao meu desenvolvimento profissional e pessoal, além do apoio, incentivo, ensinamentos e pela colaboração direta neste trabalho.

À **Prof. Dra. Paola de Azevedo Melo**, pelas contribuições ao meu desenvolvimento profissional e pessoal, ensinamentos e pelas valiosas sugestões durante a execução deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte** por todas as conversas de incentivo e apoio para o meu crescimento pessoal e profissional, ensinamentos, convívio e amizade.

Aos **Profs. Dr. Juliano Smanioto Barin e José Neri Gottfried Paniz**, por todas as discussões, ideias e contribuição direta na execução desse trabalho.

Aos **Profs. Dr. Adilson Ben da Costa, Luiz Frederico Rodrigues, Juliano Smanioto Barin, Fábio Andrei Duarte** pelas valiosas sugestões como membros de banca de defesa.

A **Dra. Leticia Severo Fagundes Pereira**, pela amizade, convívio e apoio para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao **Msc. Rafael Francisco dos Santos**, pelo carinho, apoio incondicional, pelo convívio e pelas contribuições no desenvolvimento desse trabalho.

Ao **Msc. Gabriel Toneto Druzian**, pela amizade, apoio e pelas contribuições na execução deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA e CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial, à **Matheus F. Pedrotti, Michele S. P. Enders, Vinicius M. Neves, Mariele S. Nascimento, Sindy R. Krzyzaniak, Gabrielle D. Iop, Daniel Santos e Alice P. Holkem** pela amizade e colaboração prestada na execução deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio durante todo o período de pós-graduação.

A minha mãe **Irmgard** e aos meus irmãos **Simone e André**, pelo amor incondicional, compreensão, apoio e incentivo nas minhas decisões.

Muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xiii</i>
RESUMO.....	<i>xv</i>
ABSTRACT.....	<i>xvi</i>
1 INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1 Grafite – Generalidades e estrutura química.....	04
2.1.1 Presença dos elementos terras raras na grafite.....	05
2.2 Métodos de preparo de amostras de grafite para a determinação de REE.....	06
2.2.1 Métodos de combustão.....	07
2.2.1.1 Combustão por via seca.....	07
2.2.1.2 Combustão iniciada por radiação microondas em sistema fechado (MIC).....	08
2.2.2 Digestão por via úmida.....	09
2.2.3 Efeito de Maxwell-Wagner aplicado ao preparo de amostras.....	13
2.3 Determinação de elementos terras raras.....	13
2.3.1 Análise por ativação neutrônica (NAA).....	14
2.3.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	14
2.3.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	15
2.3.4 Sistemas de nebulização.....	15
2.4 Efeito da acidez residual e do teor de carbono na etapa de determinação dos REE.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Instrumentação.....	20
3.1.1 Métodos de preparo de amostras.....	20
3.1.2 Determinação de elementos terras raras por ICP-MS.....	22
3.1.3 Determinação de elementos terras raras por ICP-OES.....	22

3.2 Amostras, reagentes e materiais.....	26
3.2.1 Outros equipamentos.....	26
3.3 Métodos de preparo de amostras.....	27
3.3.1 Extração assistida por radiação micro-ondas (MAE).....	27
3.3.2 Combustão por via seca em forno tipo mufla.....	28
3.3.3 Autoignição induzida por radiação micro-ondas (MISI).....	28
3.4 Determinação do teor de carbono, sólidos totais e acidez residual nos digeridos.....	28
3.5 Otimização das condições operacionais do equipamento de ICP-OES para a determinação de REE.....	29
3.5.1 Avaliação de possíveis interferentes na determinação de REE por ICP-OES.....	30
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	32
4.1 Caracterização quanto à presença de metais.....	33
4.2 Otimização das condições operacionais do equipamento de ICP-OES para determinação de REE.....	32
4.3 Otimização da vazão do gás de nebulização utilizando USN-ICP-OES.....	34
4.4 Otimização da potência do gerador de radiofrequência do plasma.....	36
4.5 Otimização da vazão da bomba peristáltica.....	38
4.6 Otimização da temperatura de aquecimento e resfriamento do USN...	40
4.7 Comparação LODs obtidos com a literatura.....	41
4.8 Efeito da concentração de C na determinação dos REE por USN-ICP-OES.....	43
4.9 Efeito da concentração de Na na determinação dos REE por USN-ICP-OES.....	45
4.10 Avaliação da concentração de HNO ₃ e HCl na determinação por USN-ICP-OES.....	47
4.11 Métodos de preparo de amostras utilizados para decomposição de amostras de grafite.....	50
4.11.1 Extração assistida por micro-ondas (MAE).....	51
4.11.2 Combustão por via seca em forno tipo mufla.....	53
4.11.3 Autoignição induzida por radiação micro-ondas.....	55

4.11.4	Avaliação de fatores que afetam a autoignição da grafite pelo efeito Maxwell-Wagner	60
4.11.4.1	Avaliação do tamanho de partícula na amostra de grafite.....	60
4.11.4.2	Avaliação morfológica da grafite.....	60
4.12	Avaliação da autoignição induzida por radiação micro-ondas da grafite em sistema fechado	64
4.12.1	Avaliação da eficiência de digestão utilizando o método de MISI.....	65
4.12.2	Avaliação da solução absorvedora para o método de MISI.....	66
4.12.3	Avaliação da etapa de refluxo na recuperação dos analitos pelo método de MISI.....	67
5	CONCLUSÕES.....	81
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	a) Estrutura cristalina da grafite. Forma hexagonal com sequência de empilhamento de camadas. Adaptado da “referência 3”. b) Imagem da grafite obtida por microscopia eletrônica de varredura (aumento de 150.000 vezes).....	4
Figura 2.	Sistema utilizado para a decomposição de amostras por MIC.....	8
Figura 3.	Nebulizador ultrassônico com sistema de dessolvatação.....	16
Figura 4.	Esquema de um nebulizador ultrassônico. Adaptado da “referência 75”.....	17
Figura 5.	Esquema dos métodos de preparo de amostras utilizados para a digestão da grafite e posterior determinação por USN-ICP-OES e USN-ICP-MS.....	31
Figura 6.	Otimização da vazão do gás de nebulização na determinação dos REE por USN-ICP-OES, (n = 5).....	35
Figura 7.	Otimização da potência aplicada no gerador de radiofrequência, (n = 5).....	37
Figura 8.	Otimização da vazão da bomba peristáltica na intensidade do sinal analítico, (n = 5).....	39
Figura 9.	Avaliação da concentração máxima de C para minimizar interferências na etapa de determinação, (n = 5).....	44
Figura 10.	Avaliação da concentração máxima de Na para minimizar interferências na etapa de determinação, (n = 5)	46
Figura 11.	Avaliação do efeito da concentração ácida de HNO ₃ na determinação dos REE por USN-ICP-OES, (n = 5).....	48
Figura 12.	Avaliação do efeito da concentração ácida de HCl na determinação dos REE por USN-ICP-OES, (n = 5).....	50
Figura 13.	Avaliação da temperatura na combustão por via seca em forno tipo mufla. Linha tracejada (---) representa concordância de 100% em relação aos valores de referência, (n = 5).....	54
Figura 14.	Vista lateral e superior (em detalhes) do aplicador de micro-ondas monomodo com suporte de quartzo contendo grafite (0,6 g): aspecto do sistema sem irradiação com micro-ondas (a) ou sob irradiação com micro-ondas (b). Os pontos luminosos (<i>hot spots</i>) são resultantes da formação de microplasmas na amostra como resultado da polarização interfacial (efeito Maxwell-Wagner).....	56

Figura 15.	Perfil de temperatura da grafite na forma de pó (linha preta) e comprimido (linha cinza) quando irradiação com micro-ondas. Linha tracejada representa três estágios de aquecimento por micro-ondas (1º, de 0 a 5,6 s; 2º, de 5,6 a 24,7 s; e 3º, de 24,7 a 40 s). O experimento foi feito em um aplicador de micro-ondas monomodo a pressão atmosférica, sem adição de iniciador de combustão ou O ₂	57
Figura 16.	Representação do efeito de Maxwell-Wagner na grafite sob ação de um campo de micro-ondas.....	58
Figura 17.	Microscopia eletrônica de varredura de grafite para A) 50 mg prensados a 1 t, B) 50 mg prensados a 3 t, C) 50 mg prensados a 5 t, D) 600 mg prensados a 1 t, E) 600 mg prensados a 3 t e F) 600 mg prensados a 5 t.....	61
Figura 18.	a) Suporte de quartzo e b) sistema de MISI.....	64
Figura 19.	Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após avaliação da etapa de refluxo (5 min), utilizando HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora, 600 mg de amostra e 20 bar de O ₂	67
Figura 20.	Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 µL de HCl na grafite, utilizando HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora, 600 mg de amostra, 5 min de refluxo e 20 bar de O ₂	68
Figura 21.	Imagens obtidas por SEM onde, a) imagem do quartzo sem uso, b) imagem do suporte de quartzo após a autoignição e, c) imagem do suporte de quartzo após 10 ciclos de aquecimento da autoignição.....	69
Figura 22.	Espectro obtido por EDS em a) suporte de quartzo novo e, b) suporte de quartzo após a autoignição da grafite.....	70
Figura 23.	Equipamento de ablação por laser.....	71
Figura 24.	Espectro obtido pela técnica de LA-ICP-MS. (— Ce, — La, — Nd, — Sm — Eu). A) Base do suporte de quartzo e B) Perfil do sinal obtido pela técnica de LA-ICP-MS.....	72
Figura 25.	Intensidade média obtida após análise dos resultados do espectro obtido por LA-ICP-MS.....	73
Figura 26.	Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 µL de HCl na grafite, utilizando HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como	

	solução absorvedora, 400 mg de amostra, 5 min de refluxo e 15 bar de O ₂ .(n = 3).....	74
Figura 27.	Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 µL de HCl na grafite, utilizando HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ como solução absorvedora, 400 mg de amostra, 5 min de refluxo e 10 bar de O ₂ .(n = 3).....	75
Figura 28.	Soluções obtidas após a decomposição e/ou extração pelos métodos de preparo de amostras utilizados neste trabalho em, a) MISI, b) decomposição via seca e, c) MAE.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Trabalhos na literatura que utilizam a digestão por via úmida para a extração de REE e de outros analitos.....	11
Tabela 2.	Parâmetros operacionais para as determinações de REE por USN-ICP-OES e USN-ICP-MS.....	23
Tabela 3.	Principais interferências espectrais na determinação dos REE por ICP-OES. Adaptado da “referência 84”.....	24
Tabela 4.	Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado no método de MAE.....	27
Tabela 5.	Resultados obtidos após digestão da grafite por MIC utilizando HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ , como solução absorvedora no caso de metais e NH ₄ OH 10 mmol L ⁻¹ para cloreto. Resultados expressos como média e desvio padrão (µg g ⁻¹ , n = 3).....	33
Tabela 6.	Limites de detecção obtidos por USN-ICP-OES (ng L ⁻¹) em comparação com trabalhos utilizando ICP-OES e ICP-MS.....	42
Tabela 7.	Resultados obtidos para os REE após MAE e determinação por USN-ICP-MS utilizando 500 mg de amostra e solução extratora HNO ₃ 3 mol L ⁻¹ (média ± SD em ng g ⁻¹ , n = 3), bem como por NAA.	52
Tabela 8.	Distribuição do tamanho de partícula nas amostras de grafite comerciais, representados por 10, 50 e 90% das partículas [d (0,1), d (0,5) e d (0,9), respectivamente].....	60
Tabela 9.	Resultados da análise da área superficial e tamanho de poro da grafite após compressão de 1, 3 e 5 t para a formação do comprimido.....	63
Tabela 10.	Limites de quantificação (10σ), em ng g ⁻¹ , obtidos por USN-ICP-OES para os diferentes métodos de preparo de amostra avaliados.....	76
Tabela 11.	Resultados obtidos após a digestão e/ou extração da grafite pelos métodos de preparo de amostras. Resultados expressos como média e desvio padrão (ng g ⁻¹ , n = 3).....	77
Tabela 12.	Comparação dos métodos de preparo de amostras investigados para digestão de grafite e posterior determinação de REE.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- 1 **CRM**, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*
- 2 **EDS**, espectroscopia com energia dispersiva, do inglês, *energy dispersive spectroscopy*
- 3 **F AAS**, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*
- 4 **GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- 5 **IC**, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*
- 6 **ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- 7 **ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- 8 **ISE**, eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*
- 9 **LOD**, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*
- 10 **LOQ**, limite de quantificação, do inglês, *limit of quantification*
- 11 **MAE**, extração assistida por micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted extraction*
- 12 **MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*
- 13 **MISI**, auto-ignição induzida por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced self-ignition*
- 14 **MAWD**, digestão via úmida assistida por micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*
- 15 **MW-UV-AD**, digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês, *microwave-assisted UV digestion*
- 16 **SEM**, microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *scanning electron microscopy*
- 17 **ETV**, vaporização eletrotérmica, do inglês, *electrothermal vaporisation*
- 18 **NAA**, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*
- 19 **RCC**, teor de carbono residual, do inglês, *residual carbon content*

- 20 **REE**, elementos terras raras, do inglês, *rare earth elements*
- 21 **RSD**, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*
- 22 **USN**, nebulizador ultrassônico, do inglês, *ultrasonic nebulizer*
- 23 **TXRF**, fluorescência de raios-X com reflexão total, do inglês, *total reflection X-ray fluorescence*

Neste trabalho é proposto um novo método de preparo de amostra baseado no efeito Maxwell-Wagner com o uso da radiação micro-ondas em sistema fechado. Esse efeito ocorre devido à interação dos materiais carbonáceos com um campo eletromagnético oscilante, na frequência das micro-ondas. Devido à essa interação um rápido aquecimento do material é observado como resultado da formação de microplasmas em pontos localizados. Inicialmente, este efeito foi avaliado em um sistema de micro-ondas monomodo (sistema aberto) para a autoignição da grafite e o monitoramento da temperatura foi feito utilizando uma câmera de infravermelho. Os seguintes parâmetros foram avaliados: grafite na forma de pó ou comprimido, tamanho de partícula, porosidade e área superficial. Posteriormente, a autoignição da grafite foi avaliada em um sistema fechado sob pressão de oxigênio, visando a aplicação analítica como método de preparo de amostra. Os elementos terras raras, REE (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb) foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) utilizando um sistema de nebulização ultrassônica (USN). Para isso, os parâmetros operacionais da técnica de USN-ICP-OES também foram avaliados, como a vazão do gás de nebulização, potência do gerador de radiofrequência do plasma, vazão da bomba peristáltica. Além da temperatura de aquecimento e resfriamento do sistema de nebulização ultrassônico. Após as otimizações, foram digeridos eficientemente 400 mg da grafite, com teor de carbono residual menor que 1%. Outra vantagem refere-se ao uso da solução absorvedora diluída, visto que foi utilizado HNO_3 3 mol L^{-1} para absorção dos REE. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos pelo emprego do método proposto com aqueles obtidos por análise por ativação neutrônica, os quais apresentaram concordâncias superiores a 95% para todos os REE. Além disso, quando os resultados foram comparados com os obtidos pelos métodos de extração assistida por micro-ondas e combustão por via seca, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para todos os REE. Os limites de quantificação foram na faixa de 5 a 70 ng g^{-1} . O método proposto permitiu a digestão de elevada massa de amostra (400 mg), sem o uso de reagentes auxiliares, e com o uso de solução absorvedora diluída.

ABSTRACT

A new method for analytical applications based on Maxwell-Wagner effect with to use of microwave radiation in closed system is proposed. Considering the interaction of carbonaceous materials with an oscillating electromagnetic field in the microwave frequency range, a very fast heating is observed due to interfacial polarization that results in localized microplasma formation. Such effect was evaluated in a monomode microwave system and temperature was recorded using an infrared camera. For analytical applications, a closed reactor under oxygen pressure was evaluated for carbonaceous materials digestion. The combination of high temperature and oxidant atmosphere resulted in a very effective self-ignition reaction of sample, allowing its use as sample preparation procedure for further elemental analysis. In order to assure the feasibility of the proposed microwave-assisted self-ignition procedure, several parameters were evaluated using graphite sample, including the interaction of microwaves with the sample in pellet form or powder, in both open system at atmospheric pressure and into closed system under oxygen pressure (20 bar), and the maximum sample mass able to be completely digested. The rare earth elements (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y and Yb) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using ultrasonic nebulizer. After optimization, a sample mass of 400 mg was efficiently digested (residual carbon content lower than 1%) in a closed system using 4 mol L⁻¹ HNO₃ as absorbing solution. The accuracy of the proposed procedure was checked by neutron activation analysis and an agREEment better than 95% was achieved in comparison to microwave induced self-ignition results. Additionally, in this study a microwave-assisted extraction and dry ashing methods were performed and an agREEment better than 95 % (p>0.05) was obtained in both methods. The limits of quantification were in the range from 5 up to 70 ng g⁻¹. Finally, the proposed procedure allows to use of high sample mass (400 mg) without to use of auxiliary reagent and also diluted absorbing solution.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos diversos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de caracterizar a grafite. Devido à combinação de propriedades como condutividade elétrica e térmica, a grafite possui muitas aplicações industriais como, por exemplo, para a síntese de nanotubos de carbono, produção de eletrodos de alta pureza, tubos e plataformas de grafite para vaporizadores eletrotérmicos, baterias, entre outros.^{1,2} Dessa maneira, o controle de qualidade nesse tipo de material é essencial tendo em vista que, a presença de elementos terras raras (REE) pode afetar a qualidade dos produtos como, por exemplo, diminuir o tempo de vida útil de baterias ou alterar as propriedades elétricas e térmicas do produto final.^{2,3}

A determinação dos REE na grafite é considerada um grande desafio analítico, principalmente devido às dificuldades de decomposição deste tipo de amostra, que possui uma resistência relativamente alta a diversos agentes químicos, mesmo quando são empregadas temperaturas elevadas.⁴ Desse modo, é difícil obter uma digestão eficiente da grafite mesmo com o uso de ácidos concentrados e em sistemas fechados.⁵ Além disso, para as técnicas convencionais de análise, a digestão completa da amostra é quase que imprescindível. Para isso, a escolha e/ou desenvolvimento de métodos analíticos mais adequados deve levar em conta alguns parâmetros importantes, como o uso de soluções diluídas, elevada frequência analítica, minimização de interferências e uso de elevada massa de amostra.^{6,7}

Dentre os métodos mais utilizados para o preparo de amostras de grafite visando à determinação de REE, cabe destacar a combustão por via seca em forno tipo mufla⁸, bomba de combustão⁹ e a combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC)¹⁰, além dos métodos de digestão por via úmida em sistema fechado, como a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MWAD),¹¹ e digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV-AD).^{11,12}

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de REE, as de maior destaque são a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),^{10,12} espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)¹³ e a análise por ativação neutrônica (NAA).¹⁴ Mesmo

considerando que a NAA não necessita de uma etapa prévia de preparo de amostra, esta técnica não é adequada para análise de rotina devido ao seu alto custo, morosidade, dependência de um reator nuclear, além de não ser adequada para a determinação de todos os REE, como por exemplo Ho e Pr.^{14,15} Desta forma, considerando estes aspectos, justifica-se a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas para o preparo de amostras de grafite, visando uma maior eficiência de decomposição e que resultem em digeridos com o mínimo de interferentes, além de permitir a obtenção de baixos limites de quantificação (LOQ).

No presente trabalho foram avaliados três métodos de preparo de amostra: *i*) extração assistida por micro-ondas (MAE), *ii*) combustão por via seca em forno tipo mufla e *iii*) autoignição induzida por radiação micro-ondas (método proposto). Após a avaliação dos métodos de preparo de amostra, a determinação dos REE foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) com emprego de nebulizador ultrassônico (USN) com sistema de dessolvatação. Os parâmetros operacionais avaliados na técnica de USN-ICP-OES foram: vazão do gás de nebulização, potência do gerador de radiofrequência do plasma (RF), vazão da bomba peristáltica, além da temperatura de aquecimento e resfriamento do sistema de USN. Também foi avaliado o efeito da concentração de C e Na na determinação de REE por USN-ICP-OES, bem como o efeito da acidez residual. Os resultados foram comparados com os valores obtidos pelos métodos de referência (MAE e combustão por via seca), além dos resultados obtidos por NAA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi feita uma breve revisão da literatura, na qual são abordados os aspectos gerais sobre a determinação de REE, bem como seu efeito quando presentes na grafite. Posteriormente, são descritos os principais métodos de preparo de amostras utilizados. Ao final, são apresentadas as principais técnicas analíticas utilizadas para determinação de REE (NAA, ICP-MS e ICP-OES).

2.1 GRAFITE – GENERALIDADES E ESTRUTURA QUÍMICA

Na natureza, a grafite é geralmente encontrada em rochas ígneas proveniente da redução do carbono contido em materiais sedimentares durante o metamorfismo.¹⁶ Em condições normais de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm), a grafite é a forma alotrópica mais estável do carbono e possui elevada condutividade elétrica, elevada estabilidade e condutividade térmica mesmo em elevadas temperaturas (superiores a 3600 °C), ação lubrificante, além da elevada inércia frente a reagentes químicos.¹⁷⁻¹⁹ Essas propriedades são explicadas pelo modelo da estrutura da grafite, onde a estrutura química hexagonal (Figura 1 A), com hibridização sp^2 , sendo termodinamicamente estável ao longo de um grande intervalo de temperaturas e pressões. A grafite é formada por estruturas hexagonais (Figura 1 A) as quais estão arranjadas na forma de folhas. Estas folhas mantêm-se unidas devido às interações intermoleculares do tipo van der Waals. Na Figura 1 B pode ser vista uma imagem da grafite através da microscopia eletrônica de varredura. Na indústria, devido à essas propriedades, a grafite possui inúmeras aplicações, sendo utilizada em eletrodos em fornos de fundição de aço, semicondutores, na fabricação de rolamentos e de freios, na síntese de nanotubos de carbono, na produção de baterias, óleos lubrificantes, reatores de fusão nuclear, entre outras aplicações.

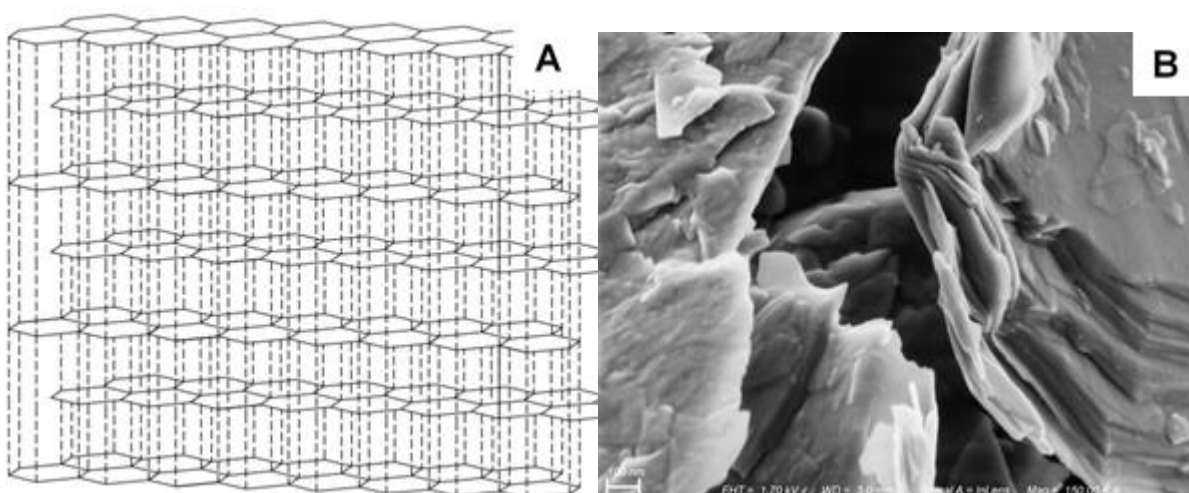


Figura 1. a) Estrutura cristalina da grafite. Forma hexagonal com sequência de empilhamento de camadas. Adaptado da referência 3. b) Imagem da grafite obtida por microscopia eletrônica de varredura (aumento de 150.000 vezes).

Apesar da forma hexagonal ser definida como o modelo ideal (Figura 1), na natureza, a grafite geralmente é encontrada em formas menos perfeitas em diferentes graus de grafitação (a grafitação é feita em elevadas temperaturas cerca de 2600 a 3000 °C tendo por finalidade a ordenação dos átomos de carbono na estrutura cristalina) de carbono contido nos materiais carbonáceos dispersos nas rochas metamórficas ou sedimentares.²¹

2.1.1 Presença dos elementos terras raras na grafite

Uma das principais aplicações da grafite de alta pureza no meio industrial é como moderador e/ou refletor de nêutrons em reatores nucleares. Com isso surge a necessidade de minimizar a presença de impurezas pois, na presença de contaminantes, principalmente REE, poderia ocorrer um desequilíbrio nesses reatores nucleares.²² Os REE estão presentes na grafite de forma intercalada entre as camadas de grafeno, ou presentes na superfície destas estruturas devido as interações intermoleculares do tipo van der Waals.¹⁷

A determinação dos REE, em especial na grafite de alta pureza, justifica-se pelo fato de que, mesmo em níveis traço, esses elementos podem afetar as características desse material. Particularmente, quando se trata de impurezas metálicas, estas podem interferir na ação lubrificante e condutora. Além disso, podem influenciar diretamente na qualidade de produtos finais, tais como na produção de folhas de grafeno na indústria de nanomateriais.²³ No caso de baterias, o tempo de vida útil pode ser prejudicado devido à presença dessas impurezas.^{1,24} Devido a este fato, a grafite utilizada como matéria prima deve ser de elevada pureza. Estudos mostram que, mesmo após a oxidação da grafite durante a produção de folhas de grafeno, as impurezas elementares presentes na grafite não são completamente eliminadas.^{20,25}

Apesar da relevância em determinar REE na grafite, poucos trabalhos relacionados a este tema foram encontrados na literatura.^{26,27} Cabe salientar que, o desenvolvimento de metodologias que possibilitem a determinação simultânea de REE na grafite pode ser considerado um desafio, principalmente, devido à complexidade da matriz e, também, devido à similaridade química entre esses elementos.

2.2 Métodos de preparo de amostras de grafite para a determinação de REE

Uma das etapas mais críticas na sequência analítica é a etapa de preparo de amostras, visto que influencia na exatidão e precisão dos resultados, pois nela pode estar associada a maior parte de erros sistemáticos.^{7,28-31} A etapa de determinação por técnicas espectrométricas, como ICP-OES e ICP-MS, requer, geralmente, que as amostras estejam na forma líquida. Dessa forma, é importante que a escolha do método de preparo de amostras possibilite uma decomposição, solubilização ou extração eficiente da matriz, em um meio adequado.

Para a escolha do método de decomposição alguns fatores devem ser levados em consideração, como a natureza da amostra e dos analitos, bem como a concentração dos analitos presentes e, também, a técnica de determinação a ser utilizada.^{6,7,11,32} De modo ideal, o método escolhido deve apresentar elevada eficiência de digestão (baixo teor de carbono em solução), rapidez, simplicidade, mínima contaminação, além de minimizar o consumo de reagentes e elevada frequência analítica, a fim de garantir que os resultados obtidos apresentem exatidão e precisão adequadas para a análise requerida.^{28,29,33,34}

No entanto, problemas em virtude da elevada estabilidade estrutural da grafite acabam dificultando o desenvolvimento de um método de preparo de amostra para a determinação posterior de REE. Na literatura são descritos alguns trabalhos aplicados à grafite para a posterior determinação de REE.^{26,35,36}

Em trabalho desenvolvido por Mello *et al.*²⁶, os REE foram determinados por ICP-MS na grafite após a vaporização eletrotérmica (ETV). Nesse trabalho, massas de grafite entre 0,5 a 2,5 mg foram pesadas diretamente sobre uma plataforma de grafite pirolítico e introduzida no vaporizador eletrotérmico (ETV) acoplado a um equipamento de ICP-MS. A calibração foi feita com o uso de soluções aquosas. Os parâmetros avaliados foram a vazão de gás, o programa de aquecimento e o uso de modificador (Freon R-12). A exatidão foi comparada com os resultados obtidos por MAE e determinação por USN-ICP-MS. Segundo os autores, uma concordância maior que 95% foi obtida para a maioria dos analitos. A recuperação dos analitos foi na faixa de 100 a 120% e os RSDs foram inferiores a 24%. Cabe salientar que, apesar da análise direta de sólidos por técnicas analíticas como ETV-ICP-MS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) ou até mesmo a fluorescência de

raio-X com reflexão total (TXRF) não necessitar de uma etapa prévia de preparo de amostras, o elevado desvio padrão pode ser citado como uma desvantagem destas técnicas.

2.2.1 Métodos de combustão

Os métodos de combustão são baseados na decomposição da matéria orgânica pela ação do oxigênio em temperaturas elevadas, utilizando ar como fonte de oxigênio, ou oxigênio puro. Em geral, após a combustão, os analitos são retidos em uma solução absorvedora adequada para a posterior etapa de determinação.¹¹ Os métodos de combustão mais comumente utilizados são baseados na combustão por via seca (sistema aberto), frasco de Schöniger, bomba de combustão e, recentemente, a MIC. Cabe ressaltar que estes três últimos métodos são utilizados em sistemas fechados, o que por sua vez, minimiza riscos de contaminação e perdas de analitos por volatilização. Além disso, foi obtida uma solução com mínimo teor de carbono residual (em geral < 1%) tendo em vista que, a matriz é completamente decomposta. Este fato permite a determinação de metais e não metais por várias técnicas analíticas como ICP-OES e ICP-MS, com baixo RCC em solução e a possibilidade de utilização de soluções absorvedoras diluídas.³⁷

2.2.1.1 Combustão por via seca

A combustão em sistemas abertos tem sido utilizada para a decomposição de matrizes com elevado teor de carbono.^{6,38} Basicamente, a combustão por via seca ocorre devido ao aquecimento da amostra em fornos tipo mufla. O oxigênio do ar atua como agente oxidante da fração orgânica da amostra e o resíduo inorgânico (cinzas) proveniente da queima consiste, geralmente em óxidos de metais, além de sulfatos não voláteis, fosfatos e silicatos, os quais são normalmente solúveis em ácido diluído.⁶

Cadinhos de quartzo, porcelana, platina, zircônio ou carbono vítreo contendo a amostra são aquecidos a altas temperaturas (450 a 1000 °C), sendo mantidos até que todo o material orgânico seja oxidado e o produto seja um resíduo inorgânico não volátil. No trabalho desenvolvido por Suzuki *et al.*³⁹ cerca de 1,5 g de grafite foram submetidas a uma temperatura de 800 °C por 72 h com vazão de oxigênio, em um

forno tipo mufla para a posterior determinação de Ca, Cu, Cr, K, Na, Ti e Zn por ICP-MS e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). O resíduo foi diluído em 10 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹. Para a determinação de Al, Co, Fe, Mg, Mn, Ni e V, 10 g de amostra foram submetidos à calcinação a 800 °C com vazão oxigênio por 4 h. O resíduo foi diluído em uma solução ácida contendo 2 mL de HClO₄ e 2 mL de HF, seguida da evaporação e re-dissolução em HNO₃ 1 mol L⁻¹. Segundo os autores, após a determinação dos analitos por ICP-MS e por F AAS foram obtidas concordâncias superiores a 70%.

2.2.1.2 Combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado (MIC)

Atualmente, o método de MIC é bem estabelecido na área de preparo de amostras, principalmente para amostras de natureza orgânica e de difícil decomposição. No primeiro trabalho proposto, a combustão das amostras era feita em um forno de micro-ondas doméstico com o uso de oxigênio líquido.⁴⁰ Posteriormente, o sistema foi adaptado para um sistema comercial (Figura 2), no qual um suporte de quartzo para a colocação da amostra é inserido no frasco de digestão. Além disso, o frasco de digestão passou a ser preenchido com oxigênio gasoso, facilitando a operação do sistema.⁴¹

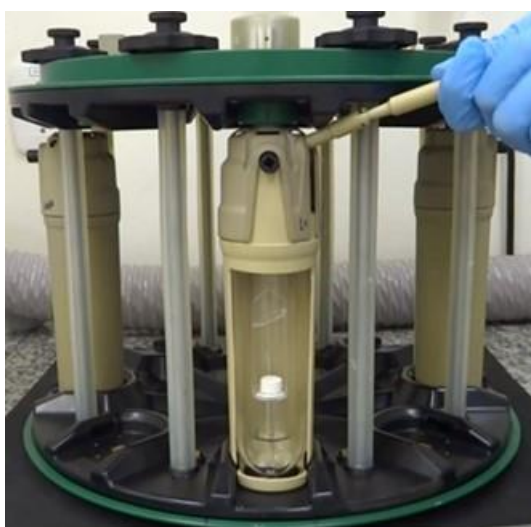


Figura 2. Sistema utilizado para a decomposição de amostras por MIC.

A digestão por MIC é feita em frascos fechados, pressurizados com oxigênio e a ignição ocorre devido à incidência de radiação micro-ondas sobre um iniciador de

combustão (por exemplo, 50 μL NH_4NO_3 6 mol L^{-1}), colocado juntamente com a amostra. Após a queima da amostra normalmente se aplica uma etapa de refluxo (irradiação com micro-ondas de forma contínua por, aproximadamente, 5 min) para garantir a recuperação quantitativa dos analitos que são retidos em uma solução absorvedora adequada. Para esse método, as amostras são, normalmente, preparadas em forma de comprimidos que são posicionados em suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com solução de nitrato de amônio (solução iniciadora de combustão). O suporte contendo a amostra é introduzido no interior do frasco de quartzo contendo uma solução absorvedora e, em seguida, o frasco é pressurizado com oxigênio (geralmente 20 bar).^{6,41} Dentre as vantagens desse método, cabe destacar, o uso de massas de amostra relativamente elevada, uso de soluções diluídas para absorção dos analitos, elevada frequência analítica, uso de sistema fechado, além da possibilidade de aplicar uma etapa de refluxo, possibilidade não disponível nos sistemas de bomba de combustão e do frasco de Schöniger. Este aspecto é importante, tendo em vista que permite uma lavagem mais eficiente do suporte e das paredes do frasco de quartzo.⁴² Em trabalho desenvolvido por Cruz et al.⁵, foi avaliada a decomposição de grafite com o uso da MIC para a posterior determinação de impurezas metálicas. Para tanto, massas de até 400 mg de grafite foram totalmente decompostas em atmosfera de oxigênio (20 bar) empregando 6 mL de HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora. Posteriormente, a determinação simultânea de dezessete elementos foi feita por ICP-OES e ICP-MS. A exatidão foi avaliada por comparação dos resultados por MIC com os resultados obtidos por extração assistida por radiação micro-ondas (MAE) em sistema fechado, utilizando HNO_3 14,4 mol L^{-1} e determinação por ICP-OES e uma concordância superior a 95% foi obtida para todos os analitos. A exatidão foi avaliada, também, pelo uso de dois materiais de referência certificados (CRMs). Nesse sentido, concordâncias superiores a 95% foram obtidas para Ba, Ca, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sr, V e Zn com os valores certificados.

2.2.2 Digestão por via úmida

A digestão por via úmida tem sido amplamente aplicada para o preparo de amostras em sistemas abertos ou fechados para a posterior determinação de metais e não metais.⁶ Geralmente, o HNO_3 é utilizado como agente oxidante, podendo este

ser combinado com outros ácidos concentrados, tais como HCl, HClO₄, H₂SO₄ e HF ou, também, com H₂O₂.³¹

Os sistemas abertos possibilitam, geralmente, a decomposição de maior massa de amostra com instrumentação mais simples. Porém, há susceptibilidade à contaminação e perda de analitos por volatilização, combinada com maior consumo de reagentes e maior tempo de digestão. Além disso, a temperatura do sistema reacional é limitada pela temperatura de ebulição do ácido ou da mistura ácida a pressão ambiente (1 atm), podendo, não fornecer a condição adequada para a completa digestão das amostras.^{6,31}

Por outro lado, a utilização de sistemas fechados para a decomposição por via úmida aumenta a eficiência de digestão e reduz o tempo requerido para a decomposição das amostras em relação aos sistemas abertos.³¹ Em sistemas fechados, ocorre um aumento da pressão interna do sistema, elevando a temperatura de ebulição da solução e, conseqüentemente, o poder de oxidação do ácido empregado.⁶

As decomposições por via úmida podem ser feitas sob aquecimento convencional ou com o uso da radiação micro-ondas. Este último, na maioria dos casos, proporciona digestões adequadas, em menor tempo que aquelas que utilizam aquecimento convencional.^{34,43} Além disso, os sistemas comerciais de MAWD geralmente são equipados com sensores de pressão e temperatura, que possibilitam decomposições com maior controle operacional e com baixo risco ao operador.^{6,31,44} Na Tabela 1, podem ser observados alguns trabalhos que descrevem a MAWD como método de preparo de amostra para algumas amostras, visando à determinação de REE, dentre outros analitos.

Tabela 1. Trabalhos na literatura que utilizam a digestão por via úmida para a extração de REE e de outros analitos.

Amostra	Elemento	Preparo da amostra	Técnica de determinação	Referência
Grafite	S	Cerca de 1 g de grafite foi decomposta utilizando 20 mL de HClO ₄ , na presença de 500 mg de iodo, sob aquecimento à 200 °C por 3 h. De acordo com o resultados obtidos, a concordância entre a digestão por via úmida e a digestão pelo uso de HClO ₄ foi de 90%.	Espectrofotometria UV-VIS	45
Grafite	Al, Ca, Cr, Fe, K, Li, Na, Ni, Sr, Ti, e V	A digestão por via úmida de 500 mg da amostra foi feita utilizando uma mistura de 20 mL de HNO ₃ e 4 mL de H ₂ SO ₄ à 250 °C por 72 horas em frascos pressurizados de PTFE. Foi feita uma comparação com um método previamente proposto em outro trabalho, obtendo menores valores de desvio padrão com relação à calcinação da amostra, sendo explicado pelo uso de sistema fechado para a decomposição da amostra.	ICP-OES	4
Cinzas de carvão e sedimentos	REE	A digestão de cinzas de carvão foi feita utilizando 150 mg de amostra em frascos de PTFE com a adição de 7 mL de HNO ₃ , 2 mL de HF e 2 ml de H ₂ O ₂ (todos os reagentes concentrados). A mistura foi deixada em repouso por 60 min e submetida ao aquecimento em bloco digestor a 200 °C por 6 h. Posteriormente, 4 mL de H ₃ BO ₃ foram adicionados e a mistura foi novamente aquecida a 160 °C por 1 h. Para comparação dos resultados, as amostras também foram decompostas por fusão. Para a avaliação da exatidão, foram utilizados CRMs com matriz similar às amostras e os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados. Entretanto, para vários analitos os resultados obtidos foram abaixo dos limites de detecção (LODs) obtidos por ICP OES quando o método de fusão foi utilizado, visto que foi necessário aplicar uma etapa de diluição para reduzir interferências na etapa de determinação.	ICP-OES	13
Catalisadores (zeólitas)	REE	A MAWD foi feita com frascos de PTFE, utilizando cerca de 35 mg de amostra, adição de diferentes volumes de HF (0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 ou 1 mL), juntamente com a adição de 5 mL de HNO ₃ concentrado com aquecimento a 200 °C por 20 min. Os frascos foram resfriados por 90 min e, em seguida, foi feita a adição de H ₃ BO ₃ . Os frascos foram fechados e novamente submetidos ao aquecimento. As soluções	ICP-MS	46

resultantes foram diluídas em HNO₃ 2%. Segundo os autores, utilizando temperaturas inferiores a 200 °C foram obtidas decomposições incompletas. Para a comparação dos resultados de REE obtidos nos catalisadores utilizados na refinaria de petróleo, a determinação dos analitos foi feita por ICP-MS em catalisadores novos e foi verificado que os resultados encontrados nos catalisadores usados na refinaria de petróleo foram, significativamente, superiores (de 2 a 4 vezes maiores). A exatidão foi avaliada através da adição de analito nas amostras, previamente à etapa de decomposição e através da comparação dos resultados obtidos por NAA e após determinação por ICP-OES. Recuperações quantitativas foram obtidas após adição dos analitos e os resultados obtidos após a MAWD e ICP-MS foram concordantes com os valores encontrados por NAA.

Tecido de mexilhão e órgãos de moluscos	REE	A MAWD foi feita utilizando 0,8 mL de HNO ₃ e 0,2 mL de H ₂ O ₂ e a decomposição foi feita a 150 W por 10 min (2 min de resfriamento) e 300 W por 10 min, seguido de 20 min de resfriamento. Concentrações mais elevadas foram obtidas para La e Ce. Concentrações abaixo do LODs foram obtidos por ICP-MS para Ho, Er, Tm, Yb, na maioria das amostras. A exatidão foi avaliada com o uso de CRM de tecido de mexilhão e concordância superior a 95% foi obtida. No outro trabalho, grande parte dos analitos avaliados não puderam ser detectados utilizando a técnica de eletroforese capilar acoplada à ICP-MS.	ICP-MS (APEX e ultrassônico) e eletroforese capilar.	47,48
Amostras Biológicas (cabelo humano e farinha de trigo)	REE	A MAWD foi feita utilizando 0,5 g de amostra e 2 mL de HNO ₃ e 0,5 mL de H ₂ O ₂ e o aquecimento com a irradiação com micro-ondas foi feita por 2 min em potências crescentes. Ao final do programa de aquecimento foi feita a adição de 0,5 mL de HClO ₄ e a solução foi aquecida até a secura. O resíduo foi dissolvido em 0,5 mL de HNO ₃ concentrado e água. A digestão das amostras foi feita, também, com aquecimento convencional, no qual 0,5 g de amostra foi digerido com HNO ₃ e HClO ₄ em frascos de PTFE até a secura. O resíduo foi tratado conforme o procedimento anterior. Os autores não observaram diferenças significativas nos resultados obtidos para os REE após a decomposição pelos métodos de preparo de amostras avaliados. No entanto, o método de decomposição por via úmida em sistema aberto apresentou maiores valores de brancos, contribuindo, assim, para a obtenção de elevados LOQs.	ICP-MS	49

2.2.3 Efeito de Maxwell-Wagner aplicado ao preparo de amostras

Alguns trabalhos propõem o uso da radiação micro-ondas como fonte de energia para volatilizar os analitos da matriz. O aquecimento de um material dielétrico por radiação micro-ondas ocorre através da conversão de energia eletromagnética resultando em dissipação de calor, no material irradiado.^{50,51} Neste caso, ocorre um aquecimento mais rápido e seletivo do material.

No caso de materiais carbonáceos sólidos contendo, elétrons π deslocalizados, estes tendem a seguir a orientação do campo elétrico. À medida que os elétrons não podem se acoplar com as mudanças de fase do campo elétrico, a energia é dissipada na forma de calor devido ao efeito de Maxwell-Wagner.⁵² Além disso, este tipo de material possui um elevado fator de perda dielétrica, isto é, são absorvedores de micro-ondas e podem ser submetidos a diferentes processos de aquecimento. Entre os sólidos, os materiais carbonáceos são, em geral, bons absorvedores de micro-ondas.⁵¹ A energia cinética dos elétrons nesses materiais, pode aumentar rapidamente, podendo levar à formação de locais extremamente quentes denominados microplasmas.^{51,53} No presente trabalho, esse efeito foi utilizado para a digestão de grafite.

2.3 Determinação de elementos terras raras

A determinação dos REE ainda é considerada um desafio analítico, principalmente em amostras de grafite devido às baixas concentrações dos analitos neste tipo de matriz. Neste sentido, técnicas com elevada sensibilidade que permitam a determinação desses elementos em baixas concentrações são necessárias. Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas estão a NAA^{8,48} e as técnicas espectrométricas baseadas no uso de plasma (ICP-MS e ICP-OES)^{22,23,47,49,50} muitas vezes associadas a técnicas como a vaporização eletrotérmica (ETV).²⁶

2.3.1 Análise por ativação neutrônica

A técnica de NAA consiste em uma reação entre nêutrons e os isótopos dos elementos que constituem a amostra. O resultado dessa reação leva à produção de radioisótopos com tempo de decaimento específico, possibilitando a obtenção de um espectro de emissão de radiação gama (γ) característico dos radioisótopos formados.

Dessa maneira, torna-se possível a identificação dos elementos presentes na amostra e a quantificação em função da taxa de emissão da radiação γ de cada radioisótopo.⁵¹

Como o tempo de decaimento de cada radioisótopo é único e bem definido para cada isótopo, a NAA é uma técnica absoluta (não necessita de calibração). Além disso, é não destrutiva e fornece informações quantitativas de vários elementos metálicos e não metálicos em diversas matrizes. Essa técnica possui elevada sensibilidade e requer o mínimo pré-tratamento da amostra. Entretanto, a NAA não é uma técnica comum a muitos laboratórios e não é utilizada para a análise de rotina pois necessita de um reator nuclear, o que requer um elevado custo de manutenção, instalações especialmente projetadas e profissionais capacitados para trabalhar com radioatividade.⁵⁴

2.3.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP-MS é amplamente utilizada para a determinação de metais,⁵² não metais,⁵³ halogênios⁵⁴ e REE²⁴ presentes em baixas concentrações em uma variedade de matrizes devido à capacidade multielementar e baixos limites de detecção.^{55,56} A maneira mais comum de introdução de amostras é na forma líquida⁵⁶ e, para isso, os nebulizadores pneumáticos (concêntrico e *cross-flow*) e os nebulizadores ultrassônicos (USN) são os mais utilizados.^{56,66}

No entanto, a determinação dos REE por ICP-MS é susceptível a interferências poliatômicas, principalmente pela formação de óxidos com mesma razão massa carga (m/z), nas quais os óxidos dos elementos mais leves (m/z até 155) podem interferir sobre os isótopos dos REE mais pesados (m/z 156 a 175), com separador de massas de baixa resolução (por exemplo, do tipo quadrupolo). Além disso, a presença de Ba também pode causar interferências poliatômicas (BaO) sobre alguns isótopos (^{146}Nd , ^{147}Sm e ^{151}Eu , entre outros).⁵⁵⁻⁵⁷ Outro problema associado ao uso da técnica de ICP-MS para a determinação de REE é o efeito da concentração de ácido residual utilizado na etapa de preparo de amostras.⁵⁸⁻⁶² Este aspecto faz com que seja necessário utilizar métodos de preparo de amostras com elevada eficiência e que possibilitem o uso de ácidos diluídos. Com o objetivo de minimizar as interferências causadas na determinação de REE por ICP-MS, algumas alternativas têm sido recentemente utilizadas, como o uso de equações matemáticas^{63,64}, micronebulizadores⁴⁷ ou

nebulizadores com sistemas de dessolvatação,^{13,47,65,66} uso de cela dinâmica de reação⁶⁷ e determinação dos analitos em espectrômetros de alta resolução.^{68,69}

2.3.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A ICP-OES não tem sido extensivamente aplicada para determinação de REE, principalmente em baixas concentrações, devido à baixa sensibilidade, quando comparada à técnica de ICP-MS. Além disso, de acordo com alguns autores, interferências espectrais podem ocorrer devido à sobreposição de algumas linhas de emissão durante as determinações dos REE.¹⁴ Por outro lado, Bentlin et al.¹³ fizeram a determinação de REE por ICP-OES em amostras de sedimentos, água e cinzas de carvão e não relataram interferências espectrais durante a determinação.¹³

2.3.4 Sistemas de nebulização

A eficiência da determinação por ICP-MS e ICP-OES é altamente dependente do sistema de introdução de amostra, pois influencia diretamente na ocorrência de interferências espectrais e não espectrais.⁶⁻⁸ Tendo em vista que, a maioria das amostras introduzidas nos equipamentos de ICP-MS e ICP-OES estão sob a forma de soluções, os nebulizadores pneumáticos ou ultrassônicos constituem-se nos dispositivos de introdução de amostras mais amplamente empregados.^{13,70}

Nos nebulizadores pneumáticos, a solução é dispersa na forma de aerossol, dentro da câmara de nebulização. Na câmara de nebulização, as gotículas maiores são eliminadas, restando apenas gotículas menores. Com isso, uma pequena fração da solução (entre 1 a 2%) é convertida na forma de um aerossol com gotículas finamente divididas, as quais são transportadas para o plasma enquanto que as gotas maiores condensam no interior da câmara e são eliminadas através do resíduo.^{3,10} Apesar de suas limitações intrínsecas, os nebulizadores pneumáticos ainda são os acessórios de introdução de amostras mais empregados em análises químicas de rotina por ICP-MS.⁷¹ Um dos problemas relacionados ao uso deste tipo de nebulizador é a baixa eficiência de nebulização e problemas de entupimento causado por partículas sólidas presentes na amostra.⁵⁷

Alternativamente, outro nebulizador amplamente utilizado para a determinação de REE é o nebulizador ultrassônico.^{14,65-67,72} Este nebulizador contém um cristal piezoelétrico que opera em frequências de 0,2 a 10 MHz que transforma a solução em um finíssimo aerossol. Isso ocorre porque, as ondas de ultrassom geradas pelo transdutor se propagam na direção longitudinal e atingem a superfície do líquido que, em seguida, é transformado em pequenas gotículas formando um aerossol.⁷³ A quantidade de solução introduzida no plasma é, significativamente, maior (aproximadamente 20%) em comparação com os nebulizadores pneumáticos, o que leva a uma maior capacidade de detecção e diminuição dos LODs.^{73,74} A Figura 3 e a Figura 4 ilustram o USN com sistema de dessolvatação.



Figura 3. Nebulizador ultrassônico com sistema de dessolvatação.

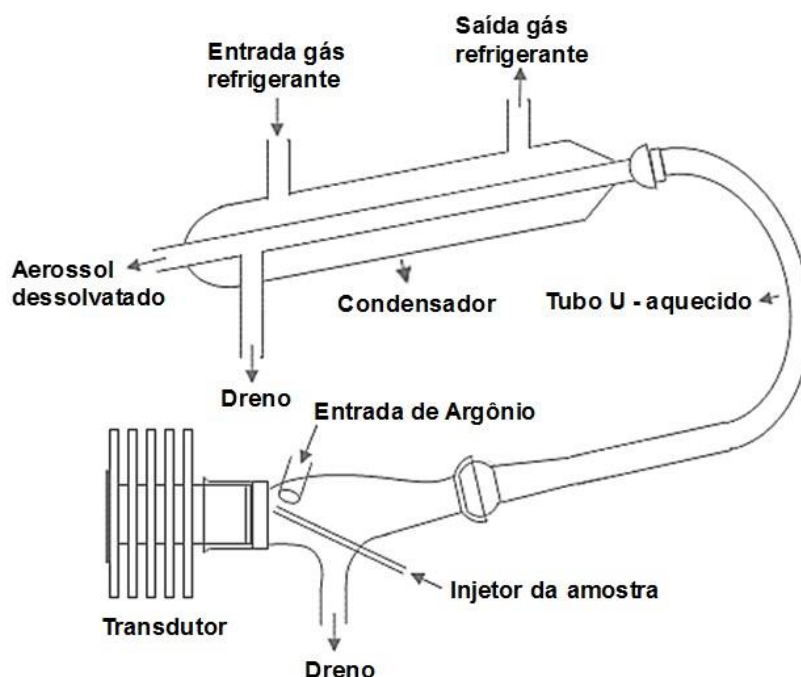


Figura 4. Esquema de um nebulizador ultrassônico. Adaptado da referência 75.

Recentemente, alguns estudos foram feitos utilizando o nebulizador USN para a determinação de REE por ICP-MS ou ICP-OES, e o desempenho desse nebulizador foi comparado a outros sistemas.¹⁴ Foi observado que, utilizando o nebulizador USN com sistema de dessolvatação acoplado ao equipamento de ICP-MS em condições otimizadas, os LODs foram comparáveis aos valores obtidos com o uso de um equipamento de ICP-MS de alta resolução. Em outro trabalho, o USN foi acoplado ao equipamento de ICP-OES e não foram observadas interferências durante a determinação dos REE. Desta forma, o uso do nebulizador USN pode ser considerado como uma alternativa promissora para a determinação de elementos presentes em baixas concentrações na amostra. Aliado a este fato, a possibilidade de reduzir interferências espectrais na etapa de determinação dos analitos por ICP-OES, faz com que este sistema apresente vantagens com relação à determinação de REE em grafite.

2.4 Efeito da acidez residual e do teor de carbono na etapa de determinação dos REE utilizando o USN

Previamente à determinação de REE, é importante considerar as informações acerca do teor de acidez residual e carbono dissolvido presente nas soluções após as

decomposições. Dessa forma, efeitos como a supressão na intensidade de sinal provocados por elevadas concentrações de ácido nos digeridos podem afetar as determinações por ICP-OES e ICP-MS.^{62,72,73} Essa supressão de sinal está relacionada ao efeito do ácido na formação do aerossol, no processo de transporte e modificações na estabilidade do plasma.^{61,62,76}

Além das interferências oriundas do efeito da concentração do reagente ácido utilizado (normalmente HNO_3), o teor de carbono em solução, também pode causar interferências (espectrais e não espectrais) nas determinações por ICP-OES e ICP-MS.⁷⁷ As principais interferências não espectrais causadas pelo alto teor de C na técnica de ICP-OES e na técnica de ICP-MS são devidas às mudanças nas propriedades físico-químicas das soluções a serem determinadas, tais como: densidade, viscosidade, tensão superficial e mudanças nas condições de atomização, excitação e ionização.⁷⁷⁻⁸⁰ Além destas, as interferências espectrais, tais como sobreposição de linhas de emissão de espécies moleculares ou atômicas e alterações da linha base⁷⁸ podem afetar as determinações por ICP-OES. Por outro lado, a técnica de ICP-MS também apresenta interferências espectrais, dentre elas: *i*) interferências isobáricas (M^+), *ii*) a formação de íons poliatômicos (MO^+), *iii*) íons de carga dupla (M^{+2}), e *iv*) hidróxidos (MOH^+).^{78,81,82}

Considerando esses efeitos sobre as técnicas de determinação, condições adequadas para os métodos de preparo de amostras foram otimizadas a fim de que menores concentrações residuais de carbono e de ácido em solução fossem obtidas, de modo que as interferências fossem minimizadas. Cabe destacar que essas otimizações foram feitas utilizando o USN.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como os procedimentos empregados para o preparo e análise de grafite de alta pureza.

É apresentada, também, uma descrição detalhada do sistema de autoignição assistida por micro-ondas, assim como a descrição dos procedimentos de extração assistida por micro-ondas, além do método de combustão por via seca em forno tipo mufla. Esses métodos foram utilizados para comparação com o sistema proposto. Finalmente, é descrita a aplicação do procedimento desenvolvido para a posterior determinação de REE por USN-ICP-OES.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Métodos de preparo de amostras

No presente trabalho, os seguintes métodos de preparo de amostras foram avaliados para a digestão e/ou extração e determinação de REE em amostra de grafite: *i*) extração assistida por micro-ondas (MAE), *ii*) combustão por via seca em forno tipo mufla e *iii*) autoignição induzida por radiação micro-ondas (MISI, método proposto).

Nos métodos de MAE e MISI foi utilizado um forno de micro-ondas (MultiWave 3000[®] Microwave sample preparation system, AntonPaar, Áustria). Esse sistema possui capacidade para 8 frascos de quartzo com volume interno de 80 mL. Esse forno de micro-ondas pode operar em condições máximas de temperatura, potência e pressão de 280 °C, 1400 W e 80 bar, respectivamente. Este sistema possui sensores de temperatura e pressão, os quais permitem o controle em tempo real desses parâmetros durante o aquecimento. Para o método de MISI, no laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria foram desenvolvidos suportes de quartzo especiais para acondicionar grafite em pó.

Um forno mufla (LF0913, Jung, Brasil) foi utilizado para a combustão por via seca. A cavidade do forno tem um volume interno de 9 L e está equipado com um controlador de temperatura e tempo (temperatura máxima de operação de 1300 °C). Foram utilizados cadinhos de platina (capacidade de 50 mL) para a digestão das amostras de grafite.

A avaliação da eficiência de digestão de todos os métodos de preparo de amostras avaliados foi feita através da determinação da acidez residual e do teor de carbono nos digeridos. A determinação da acidez residual foi feita por titulação em meio aquoso utilizando um titulador automático (Titrande 836, Metrohm, Suíça), equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm), uma bureta de 20 mL (Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de pH de vidro combinado para meio aquoso (LL electrode Plus, modelo 6.0262.100, Metrohm).

Para avaliar morfológicamente os comprimidos de grafite, bem como auxiliar na caracterização das amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Alemanha) com filamento de emissão por campo (FEG - Field Emission Gun) do tipo Schotky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com coluna Gemini (Carl Zeiss). Foi utilizado o modo de

pressão variável (VP), que consiste na inserção de N₂ gasoso no compartimento da amostra, permitindo a variação da pressão parcial entre 1 e 133 Pa. No modo VP, o compartimento da amostra tem o vácuo reduzido (1×10^{-4} mbar) devido à adição de N₂. As imagens foram obtidas com o uso do detector de elétrons secundários para pressão variável (VPSE) no modo VP.

A determinação da distribuição do tamanho de partícula da grafite foi feita empregando o analisador de partícula (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Reino Unido). A introdução das amostras foi feita com o acessório (Hydro 2000S, Malvern Instruments) o qual promove a agitação e a introdução da amostra no compartimento de leitura. Este acessório dispõe de um sistema de ultrassom que foi usado para evitar a possível formação de aglomerados devido à interação entre os materiais sólidos e o meio dispersante.

O equipamento utilizado no estudo para a análise do suporte de quartzo por ablação com laser consiste em uma fonte de laser de estado sólido, composto pelo mineral de Nd:YAG, operando no comprimento de onda de 266 nm (modelo LSX-266, Cetac Technologies, USA), o qual foi acoplado ao equipamento de ICP-MS.

Para avaliação do perfil de aquecimento da grafite quando exposta a um campo eletromagnético oscilante na frequência de micro-ondas, foi utilizado um sistema de micro-ondas monomodo (2000 W, 2,45 GHz, Sairem SAS, França). Esse sistema contém um guia de ondas (WR 340, Sairem), com um espaço cilíndrico (diâmetro interno de 86 mm e 43 mm de altura) que permite a medição de temperatura e observação visual. Para medição da temperatura, foi utilizada uma câmera de infravermelho (SC305, 7,5 A 13,0 μ m, 320 X 240 pixels, FLIR, Alemanha) que permite registrar as imagens termográficas e as medidas de temperatura (emissividade da grafite = 0,98). As imagens termográficas foram registradas diretamente sobre a superfície da grafite durante a irradiação com micro-ondas.

A área superficial e o tamanho de poro foram determinados de acordo com a norma ASTM D6556-10,⁸³ onde a medida da área superficial específica é feita através da determinação do volume de gás (N₂) adsorvido fisicamente na superfície da amostra.

3.1.2 Determinação de elementos terras raras por ICP-MS

Para a determinação de REE foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ELAN[®] DRC II, PerkinElmer SCIEX, EUA) equipado com uma tocha de quartzo contendo um tubo injetor de quartzo com 2 mm d.i. e nebulizador ultrassônico (U600AT⁺, CETAC Technologies, EUA). O plasma foi gerado a partir de argônio com 99,998% de pureza (White Martins, Brasil). A otimização dos parâmetros instrumentais foi feita utilizando uma solução contendo 1 µg L⁻¹ de In e La e 10 µg L⁻¹ de Ba. Desta forma, as intensidades dos sinais para ¹¹¹In⁺, ¹³⁹La⁺ e ¹⁵⁵LaO⁺ e ¹³⁸Ba⁺ e ¹³⁸Ba²⁺ foram monitoradas para verificação da sensibilidade do equipamento, formação de óxidos e íons de carga dupla. As condições operacionais do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado para posterior determinação de REE foi previamente estudada e otimizada por Pereira.⁸ Dessa forma, as condições que apresentaram os melhores resultados foram utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho, e estão mostradas na Tabela .

3.1.3 Determinação de elementos terras raras por ICP-OES

Além do equipamento de ICP-MS, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Spectro CIROS CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha), com configuração de vista axial. Para a introdução das soluções digeridas foi utilizado um nebulizador ultrassônico. Uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., Austrália) com tubo injetor (2,5 mm d.i) foi utilizada para a determinação dos REE. O plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza.

O efeito da concentração de ácido na determinação de REE também foi estudada pela técnica de USN-ICP-OES. Para isso, foi preparada uma solução de referência contendo todos os analitos na concentração de 1 µg L⁻¹ em HNO₃ 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35% (v/v). Essa solução foi preparada a partir da diluição de uma solução multielementar (CLMS-01) contendo os analitos na concentração de 100 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v).

Tabela 2. Parâmetros operacionais para as determinações de REE por USN-ICP-OES e USN-ICP-MS.

Parâmetro	ICP-MS	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1300	900 a 1400
Vazão principal de argônio (L min ⁻¹)	15	15
Vazão auxiliar de argônio (L min ⁻¹)	1,2	0,6
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,00	0,70 a 1,20
Cones (amostragem e skimmer)	Pt	-
Nebulizador	USN	USN
Temperatura de aquecimento do USN, °C	140	120 a 160
Temperatura de resfriamento do USN, °C	- 5	- 20 a 10
Analito	Isótopo <i>m/z</i>	Comprimento de onda (nm)
Ce	140	418,667
Dy	163	353,170
Er	167	349,910
Eu	153	412,970
Gd	160	342,247
Ho	165	345,600
La	139	408,672
Lu	175	261,542
Nd	146	406,109
Pr	141	390,844
Sm	152	359,260
Tb	159	350,917
Tm	169	346,220
Y	89	371,029
Yb	172	369,419

Tabela 3. Principais interferências espectrais na determinação dos REE por ICP-OES. Adaptado da referência 84.

Elemento	λ (nm)	Elemento interferente (nm)
Ce	418,660	Dy 418,682; Ce 418,672; Tm 418,762
	448,691	Gd 448,690; Ce 448,61; Y 448,728; Y 448,747
	413,765	Ce 413,746; Ce 413,765; Ce 413,810; Ce 413,835; Tm 413,833; Ho 413,934
Dy	353,170	Dy 353,170; Eu 353,212; Sm 353,257; Ce 353,405
	394,468	Er 394,442; Er 394,459; Dy 394,468; Dy 394,693; Gd 394,554; Eu 394,567; Sm 394,651
Er	337,271	Er 337,271; Ce 337,346; Ce 337,373; Ho 337,416; Er 337,417; Tm 337,450; Gd 337,469
	349,910	Ho 349,888; Er 349,910; Sm 349,984; Tm 349,995; Dy 350,150
	390,710	Ce 390,854; Ce 390,931; Ce 390,729; Ce 390,841; Nd 390,770; Nd 390,784; Pr 390,805
Eu	393,048	Y 393,011; Dy 393,014; Eu 393,048; Ce 393,109; Ce 393,137; Dy 393,152; Ce 393,183; Dy 393,222; Er 393,225
Gd	342,247	Ho 342,163; Gd 342,247; Ce 342,271; Gd 342,275; Eu 342,309; Gd 342,290; Gd 342,392; Gd 342,459; Sm 342,478
	335,047	Er 335,026; Eu 335,040; Gd 335,047; Ho 335,049; Sm 335,088; Yb 335,109; Eu 335,156; Ho 335,210; Yb 335,249; Dy 335,269
Ho	345,600	Ho 345,570; Dy 345,656; Eu 343,705; Gd 345,705; Eu 345,756; Yb 345,829; Yb 345,839
	339,898	Gd 339,941; Sm 339,984; Tm 339,995; Gd 339,999; Yb 340,101
La	408,672	Pr 408,621; Ho 408,735; Ce 408,736; Er 408,763; Ho 408,759; Gd 408,769; Ce 408,885
	379,478	Ce 379,232; Gd 379,239; Er 379,279; Sm 379,397; Pr 379,493; Tm 379,516; Nd 379,545; Tm 379,575; Gd 379,637; Ho 379,675; Er 379,706; Sm 379,728
Lu	261,542	Lu 261,340; Ho 261,399; Yb 261,526; Pr 261,575; Yb 261,701
	291,139	Eu 290,899; Yb 290,919; Ho 290,941; Yb 290,948; Er 290,958; Sm 291,028; Er 291,036; Yb 291,152; Yb 291,286; Gd 291,308
Nd	401,225	Pr 401,060; Dy 401,129; Eu 401,169; Nd 401,225; Ce 401,239; Er 401,258; Nd 401,270; Ho 401,350; Gd 401,380; dy 401,382; Ho 401,420; Dy 401,470

	406,109	Gd 406,130; Ce 406,222; Gd 406,259; Pr 406,281; Ce 406,294; Gd 406,339; Sm 406,354; Gd 406,359; Pr 405,880; Sm 405,887; Er 405,951; Er 405,978; Gd 405,988; Nd 405,996; Ho 406,031; La 406,033
Pr	411,846	Er 411,636; Ce 411,701; Ce 411,729; Ce 411,759; Ce 411,814; Pr 411,846; Er 411,855; Sm 411,855; Ce 411,902; Yb 411,925; Eu 411,930; Ce 411,979; Ce 411,988; Ho 412,020; Ce 412,083
	417,939	Nd 417,731; Y 417,754; Sm 417,802; Pr 417,863; Nd 417,864; Pr 417,939; Nd 417,959; Yb 418,081; Ce 418,108; Sm 418,110
Sm	359,260	Gd 359,047; Ce 359,060; Er 359,076; Eu 359,131; Dy 359,141; Dy 359,181; Dy 359,211; Ho 359,223; Nd 359,259; Sm 359,260; Gd 359,271; Y 359,292; Gd 359,344; Dy 359,504
	360,428	Gd 360,487; Er 360,490; Gd 360,526; Gd 360,566; Dy 360,612; Yb 360,648
Tm	313,126	Y 312,877; Y 312,993; Ce 313,033; Eu 313,073; Gd 313,081; Ce 313,087; Ho 313,099; Tm 313,126; Eu 313,216; Er 313,252; Eu 313,277; Gd 313,309; Nd 313,360
	379,575	Sm 379,397; La 379,478; Pr 379,493; Tm 379,516; Nd 379,545; Gd 379,637; Ho 379,675; Er 379,706; Sm 379,728
Y	371,030	Dy 370,822; Sm 370,841; Sm 370,865; Ce 370,929; Ho 370,976; Ce 370,993; Dy 371,007; Yb 371,034; Eu 371,087; Lu 371,095; Pr 371,110; Sm 371,154; Dy 371,166; Er 371,239; Gd 371,270; Sm 371,276
	360,073	Ho 359,877; Ho 359,948; Er 359,950; Er 359,983; Dy 360,038; Nd 360,091; Ho 360,095; Gd 360,096; Sm 360,169; Y 360,192; Dy 360,282; Eu 360,320
Yb	369,419	Ho 369,195; Sm 369,222; Y 369,253; Er 369,265; Sm 369,399; Gd 369,403; Yb 369,419; Tm 369,474; Dy 369,481; Nd 369,481; Ce 369,491; Er 369,625
	328,937	Dy 328,794; Ho 328,846; Yb 328,937; Sm 329,028; Sm 329,039; Sm 329,065; Nd 329,065; Ho 329,096; Tm 329,100; Gd 329,148

Após avaliação das intensidades em todos os comprimentos de onda e de acordo com a Tabela 3, as linhas de emissão dos analitos foram selecionadas e podem ser observadas na Tabela 2 (*Materiais e Métodos*).

3.2 Amostras, reagentes e materiais

Duas amostras de grafite em pó (Sigma-Aldrich Co. USA e Merck, Alemanha) foram utilizadas para avaliar a digestão pelo método proposto (MISI) para a posterior determinação de REE.

Todas as soluções de referência e demais soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q® (Millipore, EUA), com resistividade de 18,2 MΩ cm. O HNO₃ utilizado para a digestão das amostras e para o preparo das soluções de calibração (HNO₃ concentrado), foi destilado em um sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR® 2.01E, Milestone, Itália). Para a descontaminação dos materiais utilizados em todos os procedimentos foi utilizado HNO₃ P.A. 65% (Vetec, Brasil).

As soluções de calibração para a determinação de REE por ICP-OES e ICP-MS foram preparadas a partir de uma solução estoque contendo esses elementos na concentração de 250 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v). A solução estoque foi preparada a partir de uma solução multielementar (Multi-ElementSolution1, CLMS-1, SpexCertiprep Inc., EUA) contendo 10 mg L⁻¹ de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb em HNO₃ 5% (v/v). As soluções de referência para a curva de calibração (10 a 10000 ng L⁻¹) foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em HNO₃ 5% (v/v).

As soluções de referência de carbono (5 a 500 mg L⁻¹) utilizadas para determinação por ICP-OES foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico (Vetec) em água. Foi feita a adição de ítrio (1 mg L⁻¹) como padrão interno nas soluções de referência e nas amostras.

Nos espectrômetros de ICP-OES e ICP-MS, o plasma foi gerado com o uso de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins), que foi também, utilizado como gás de nebulização e gás auxiliar.

3.2.1 Outros equipamentos

No desenvolvimento do presente trabalho foram utilizados outros equipamentos, tais como: balança digital com resolução de 0,0001 g e capacidade para 220 g (modelo AY 220, Shimadzu, Japão); banho de ultrassom multifrequência (Transsonic TI-H-5, Elma, Alemanha) para a descontaminação de diversos materiais,

com potência efetiva de 100 W e frequência de 25/45 kHz. As amostras de grafite utilizadas na digestão por MIC foram prensadas na forma de comprimido utilizando uma prensa hidráulica (Specac, Orpington, Reino Unido). Uma centrífuga (3K30, Sigma, Alemanha) foi utilizada para a separação dos resíduos sólidos dos extratos antes da determinação dos REE por USN-ICP-MS e USN-ICP-OES.

Todas as comparações estatísticas foram feitas utilizando software estatístico (GraphPadInStat Software Inc, Version 3.00, 1997), com 95% de intervalo de confiança.

3.3 Métodos de preparo de amostras

3.3.1 Extração assistida por micro-ondas

A extração dos REE da grafite pelo método de MAE foi feita em frascos de quartzo utilizando um forno de micro-ondas em sistema fechado. Neste método de preparo de amostras, foram utilizados 500 mg de amostra para a extração empregando 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ ou 6 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹. O programa de irradiação utilizado no método de MAE foi baseado em estudo anterior⁸⁵ e está mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de irradiação do forno de micro-ondas utilizado no método de MAE.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Nível da exaustão
1	400	10	10	1 (60 m ³ h ⁻¹)
2	900	10	10	1 (60 m ³ h ⁻¹)
3*	0	0	20	2 (125 m ³ h ⁻¹)

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima 280 °C, pressão máxima 80 bar, *etapa de resfriamento.

Após o término da extração, as soluções foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água ultrapura e centrifugados a 3000 rpm por 5 min para a separação do material particulado. Após a centrifugação, o sobrenadante foi filtrado (tamanho de poro de 0,45 µm). Os frascos de quartzo utilizados no método de MAE foram descontaminados utilizando 6 mL de HNO₃ concentrado em forno de

micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos de 20 min de resfriamento (0 W) e, posteriormente, lavados com água ultrapura.

3.3.2 Combustão por via seca em forno tipo mufla

Para a digestão da grafite por via seca, cerca de 1 g de amostra foi pesado em cada cadinho de platina, seguido de aquecimento (500 °C) em forno tipo mufla. Após o aquecimento, o resíduo foi dissolvido em 25 mL de HNO₃ 0,7 mol L⁻¹.^{32,38} Para a descontaminação, os cadinhos foram lavados com água e HNO₃ 10%, secos em capela de fluxo laminar até o uso.

3.3.3 Autoignição induzida por radiação micro-ondas (MISI)

A digestão da grafite pelo método de MISI foi feita em frascos de quartzo utilizando um forno de micro-ondas em sistema fechado. Neste método de preparo de amostras até 600 mg de amostra foram utilizados empregando 6 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹. O programa de irradiação utilizado no método de MISI foi de 5 min a 1400 W (com etapa de refluxo) e 20 min de resfriamento (0 W). Após o término do programa de irradiação, as soluções obtidas foram recolhidas em frascos volumétricos e aferidas a 25 mL com água ultrapura.

Os frascos de quartzo utilizados no método de MISI foram descontaminados utilizando 6 mL de HNO₃ concentrado em forno de micro-ondas por 10 min a 1400 W, seguidos por 20 min de resfriamento (0 W) e, posteriormente, lavados com água ultrapura.

3.4 Determinação do teor de carbono, sólidos totais e acidez residual nos digeridos

A concentração de carbono nos extratos/digeridos (MAE, combustão por via seca e pelo método proposto MISI), foi determinada por ICP-OES. A diluição das amostras foi feita adicionando 10 µL de uma solução 1 mg L⁻¹ de Y (padrão interno) e a aferição com HNO₃ 5%.

Previamente à etapa de determinação, as soluções foram purgadas com Ar por 2 min para eliminação dos gases dissolvidos. Este procedimento foi efetuado imediatamente antes da etapa de determinação nos padrões e nos digeridos.

A determinação de sólidos totais foi feita por gravimetria. Para isso, os cadinhos de platina foram lavados e secos em estufa a 105 °C por 1 h. Em seguida, os cadinhos foram colocados em dessecador, o qual foi mantido sob vácuo por 20 min previamente a pesagem em balança analítica. Após, cerca de 50 mL dos digeridos foram colocados em cada cadinho e submetidos ao aquecimento em chapa aquecedora. Após a evaporação, foi feita a adição de mais 50 mL do digerido e, depois de nova etapa de evaporação, os cadinhos foram levados novamente à estufa por 1 h a 105 °C. Em seguida, foram colocados em dessecador a vácuo por 20 min e pesados novamente.

Para a avaliação da acidez residual nos digeridos após MAE, MISI e combustão por via seca, 100 mg da solução resultante das amostras foi diluída com 20 mL de água, em frascos de vidro, e titulada com uma solução de KOH 0,1 mol L⁻¹.

3.5 Otimização das condições operacionais do equipamento de ICP-OES para a determinação de REE

As condições operacionais do equipamento de ICP-OES foram otimizadas para a posterior determinação de REE, utilizando o USN com sistema de dessolvatação. Essa avaliação foi feita a partir do preparo de uma solução multielementar 1 µg L⁻¹ (CLMS-1) em HNO₃ 5% (v/v) contendo os analitos.

A intensidade dos sinais de cada um dos comprimentos de onda (na vista axial) foi monitorada variando as seguintes condições: *i*) vazão do gás de nebulização de 0,7 a 1,20 L min⁻¹ (com incremento de 0,5 L min⁻¹), *ii*) potência do plasma de 900 a 1500 W (com incremento de 50 W) e *iii*) vazão da bomba peristáltica de 1,0 a 3,0 mL min⁻¹ (com incremento de 0,1 mL min⁻¹). Nestas condições, as linhas de emissão (nm) monitoradas foram: Ce (413,764 e 418,660), Dy (353,170), Er (349,910 e 337,271), Eu (412,970 e 381,967), Gd (342,247 e 336,223), Ho (345,600 e 339,898), La (408,672 e 379,478), Lu (261,542 e 291,139), Nd (430,358, 401,225 e 406,109), Pr (390,844 e 414,311), Sm (359,260 e 442,434), Tb (350,917 e 384,873), Tm (313,126 e 346,260), Y (371,029 e 324,227) e Yb (328,937 e 369,419).

As temperaturas de aquecimento e resfriamento do USN também foram avaliadas. A avaliação da temperatura de aquecimento foi feita na faixa de 120 a 160 °C, com incremento de 10 °C. A temperatura de resfriamento foi feita na faixa de -15 a 10 °C, com incremento de 5 °C. As otimizações foram feitas a partir do preparo de uma solução multielementar 1 µg L⁻¹ (CLMS-1) em HNO₃ 5% (v/v) contendo os analitos.

3.5.1 Avaliação de possíveis interferentes na determinação de REE por USN-ICP-OES

Foi estudada a avaliação de possíveis interferências oriundas da presença de C e Na, na determinação de REE por USN-ICP-OES. A avaliação do efeito da concentração de C na determinação dos REE por ICP-OES foi feita a partir de uma solução contendo 1 µg L⁻¹ dos REE com adição de soluções com concentrações crescentes de C de 5, 10, 25, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ em HNO₃ 5%.

A avaliação do efeito da concentração de Na nas soluções para a determinação de REE por USN-ICP-OES foi feita de forma semelhante ao descrito anteriormente para o estudo do efeito da concentração de C. Soluções de referência de 1 µg L⁻¹ dos REE foram preparadas com a adição de 50, 100, 200, 250, 350, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L⁻¹ de Na em HNO₃ 5%.

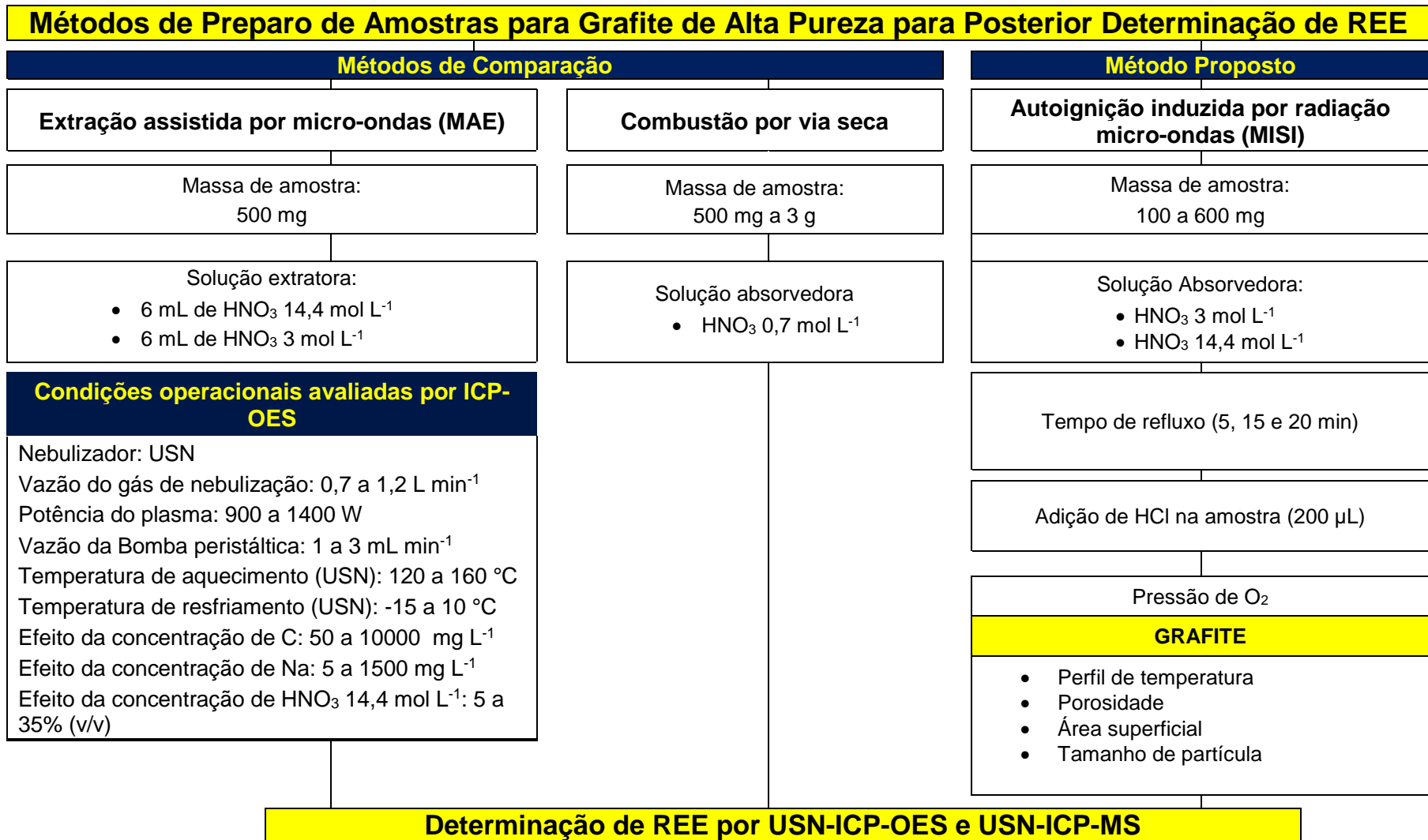


Figura 5. Esquema dos métodos de preparo de amostras utilizados para a digestão da grafite e posterior determinação por USN-ICP-OES e USN-ICP-MS.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os tópicos relacionados aos métodos de preparo de amostra e a determinação pelas técnicas de ICP-OES e ICP-MS. Inicialmente, é descrita a otimização dos parâmetros relacionados ao sistema USN-ICP-OES. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o método proposto e os métodos de referência, bem como a avaliação da eficiência de digestão e avaliação dos parâmetros de mérito do método analítico utilizado.

4.1 Caracterização quanto à presença de metais

Inicialmente, as amostras de grafite foram caracterizadas quanto à concentração de impurezas elementares. A grafite foi decomposta por MIC e, posteriormente, foi feita a determinação dos analitos por ICP-MS com nebulização convencional (nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica) e, também, por FAAS (Na e K). Além disso, também foi feita a determinação de cloreto por cromatografia de íons (IC). Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos após digestão da grafite por MIC utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} , como solução absorvedora no caso de metais e NH_4OH 10 mmol L^{-1} para cloreto. Resultados expressos como média e desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$).

Analito	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$
Ag	0,112 \pm 0,003
As	0,354 \pm 0,017
Ba	0,471 \pm 0,039
Cd	0,037 \pm 0,003
Co	0,422 \pm 0,028
Cr	4,81 \pm 0,22
Cu	3,14 \pm 0,62
Cl	6,05 \pm 0,74
Na	1250 \pm 88
K	1780 \pm 115
Mn	0,573 \pm 0,044
Mo	0,742 \pm 0,035
Ni	5,03 \pm 0,01
Pb	0,639 \pm 0,030
Sn	0,070 \pm 0,005
Sr	0,374 \pm 0,031
V	0,874 \pm 0,028

Essa avaliação foi feita a fim de caracterizar a amostra estudada quanto à presença de impurezas elementares e também devido, principalmente, à presença de

Ba. Além disso, é bem conhecido que a etapa de determinação dos REE por ICP-MS é crítica, devido as interferências causadas pela formação de óxidos de alguns REE e interferências por BaCl_2 , afetando principalmente a determinação de ^{172}Y , ^{169}Tm e ^{165}Ho . Essas interferências foram previamente relatadas na literatura quando a determinação foi realizada na presença de HCl .⁵⁵

4.2 Otimização das condições operacionais do equipamento de ICP-OES para determinação de REE

Previamente à etapa de determinação de REE utilizando a técnica de ICP-OES foram feitas algumas otimizações. Os parâmetros avaliados foram: *i)* vazão do gás de nebulização, *ii)* potência do plasma, *iii)* vazão da bomba peristáltica além da *iv)* vazão externa de argônio. Todos esses parâmetros foram avaliados utilizando o nebulizador ultrassônico como forma de introdução de amostra no equipamento. As intensidades dos sinais foram monitoradas na vista axial do plasma. Além disso, as temperaturas de aquecimento e resfriamento do USN para todos os λ selecionados foram avaliadas. Todas as otimizações foram feitas usando uma solução padrão contendo Ce, Dr, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb, na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. A primeira etapa de otimização para a determinação de REE por ICP-OES consistiu na seleção dos λ , uma vez que a escolha dos λ mais adequados é dificultada visto que esses elementos são extremamente susceptíveis à interferências espectrais.⁸⁴

4.3 Otimização da vazão do gás de nebulização utilizando USN-ICP-OES

O gás de nebulização é um parâmetro importante pois, além de carrear a amostra na forma de aerossol até o plasma, influencia na nebulização da solução e, conseqüentemente, na intensidade do sinal analítico.⁷³ Inicialmente, a otimização da vazão do gás de nebulização foi feita com base em trabalhos encontrados na literatura.^{47,86} A vazão do gás de nebulização foi avaliada na faixa de 0,70 a 1,20 L min^{-1} .

Esses estudos foram feitos utilizando soluções monoelementares contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos REE para evitar interferências espectrais. Na Figura 6 estão mostrados os resultados obtidos com incremento de 0,1 L min^{-1} , para os analitos em

função da vazão do gás de nebulização respectivamente e foram separados de acordo com a intensidade do sinal (contagens por segundo, cps) para facilitar a visualização.

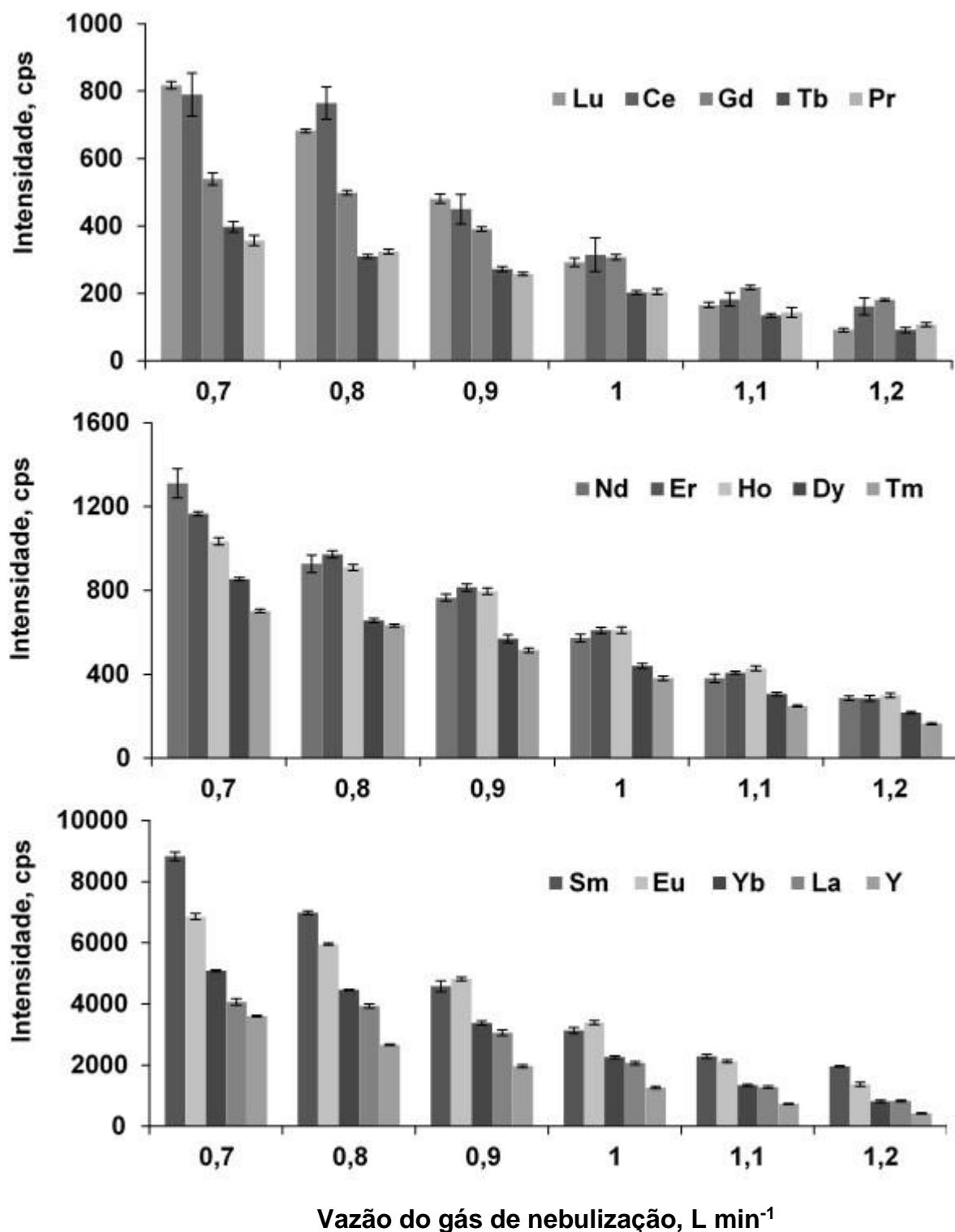


Figura 6. Otimização da vazão do gás de nebulização na determinação dos REE por USN-ICP-OES, n = 5.

De acordo com a Figura 6 pode ser observado que quando a vazão de 0,7 L min⁻¹ foi avaliada, as intensidades obtidas para todos os elementos foram superiores quando comparadas às intensidades das demais vazões, principalmente para Nd, Sm e Dy. Além disso, pode ser observado, também, que menores desvios padrões (7%) nas medições (n=5) foram obtidos utilizando essa vazão. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos, onde são descritas vazões de 0,6 a 1,0 mL min⁻¹, como as mais adequadas quando utilizado a técnica de ICP-OES.⁸⁷ No presente trabalho, buscou-se uma condição de compromisso para ser utilizada na determinação dos REE. Cabe destacar que a vazão de 0,6 mL min⁻¹ não foi avaliada devido ao plasma não permanecer ligado nessa condição. Dessa maneira, pode-se constatar que quando menores vazões foram utilizadas, o resfriamento do plasma com a introdução da amostra foi menos acentuado e, portanto, maior sua temperatura, resultando em maior energia absorvida pelos analitos, o que contribui para a maior intensidade do sinal.⁸⁷

4.4 Otimização da potência do gerador de radiofrequência do plasma

A potência do gerador de radiofrequência (RF) do plasma foi avaliada, tendo em vista que esse parâmetro pode aumentar a intensidade de emissão do sinal e a robustez do plasma.⁴⁷ Nesse sentido, a potência do plasma foi avaliada de 900 a 1400 W com incrementos de 50 W. De modo semelhante à otimização da vazão do gás de nebulização, foram utilizadas soluções monoelementares contendo 1 µg L⁻¹. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 7 e foram separados de acordo com a intensidade do sinal para facilitar a visualização.

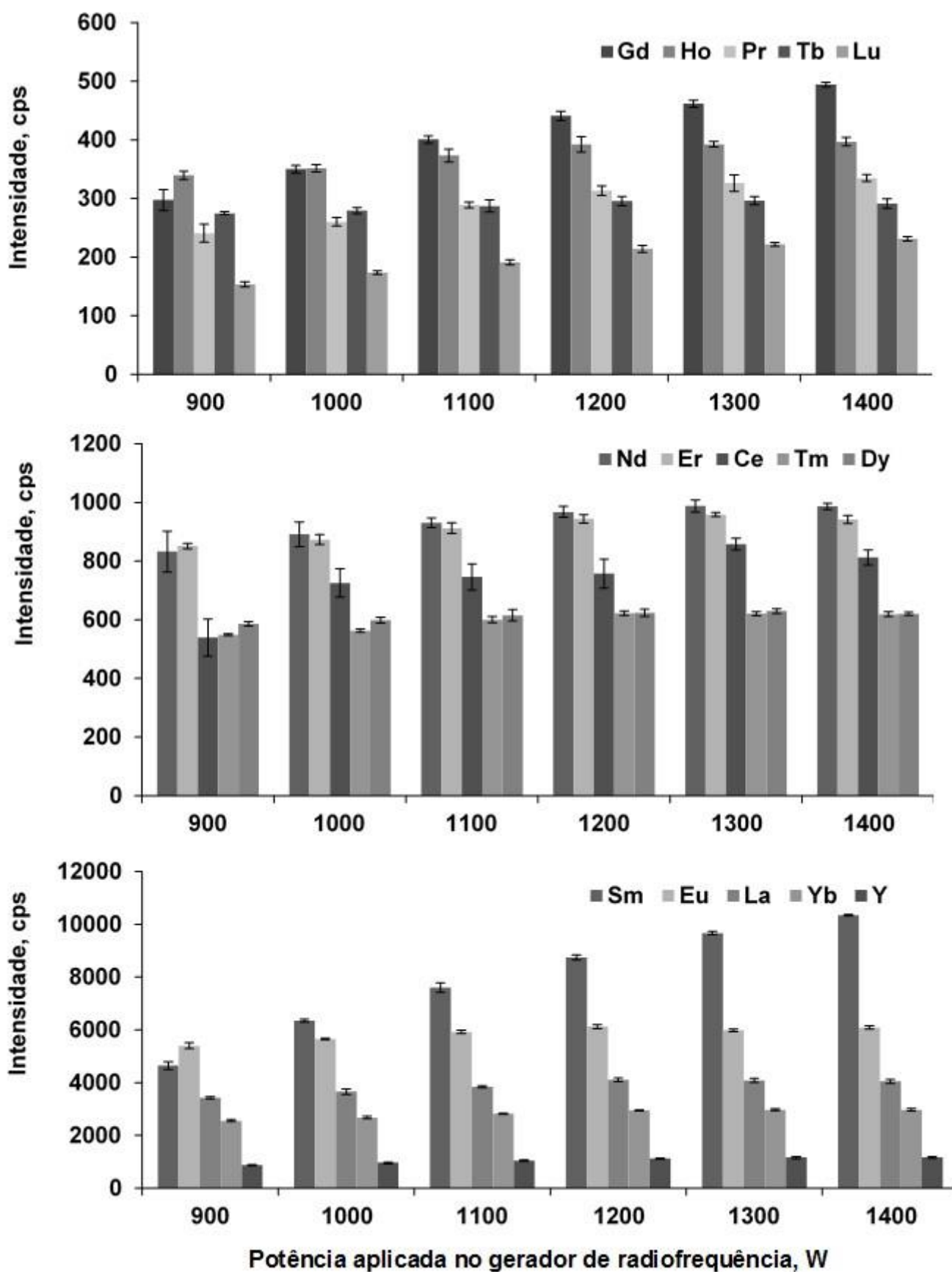


Figura 7. Otimização da potência aplicada no gerador de radiofrequência, (n = 5).

De maneira geral, após a otimização da potência do plasma foi possível observar que maiores intensidades foram atingidas à medida em que houve incremento na potência aplicada no gerador de radiofrequência. No entanto, em potências entre 1300 e 1400 W não houve aumento significativo na intensidade do sinal. A escolha da potência aplicada no gerador de radiofrequência é importante tendo em vista que, esse parâmetro pode afetar a formação de óxidos de REE, bem como na intensidade de emissão e na robustez do plasma. Diante desse contexto, a potência de 1300 W foi escolhida para a determinação dos REE.

4.5 Otimização da vazão da bomba peristáltica

A vazão da bomba peristáltica foi outro parâmetro avaliado. De maneira similar aos demais parâmetros, soluções monoelementares contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ foram utilizadas. Nesse sentido, vazões de 1,0 a 3,0 mL min^{-1} foram avaliadas. Na Figura 8 são mostradas as intensidades obtidas para todos os analitos. Cabe ressaltar que os analitos foram separados na figura de acordo com a ordem de grandeza da intensidade do sinal analítico.

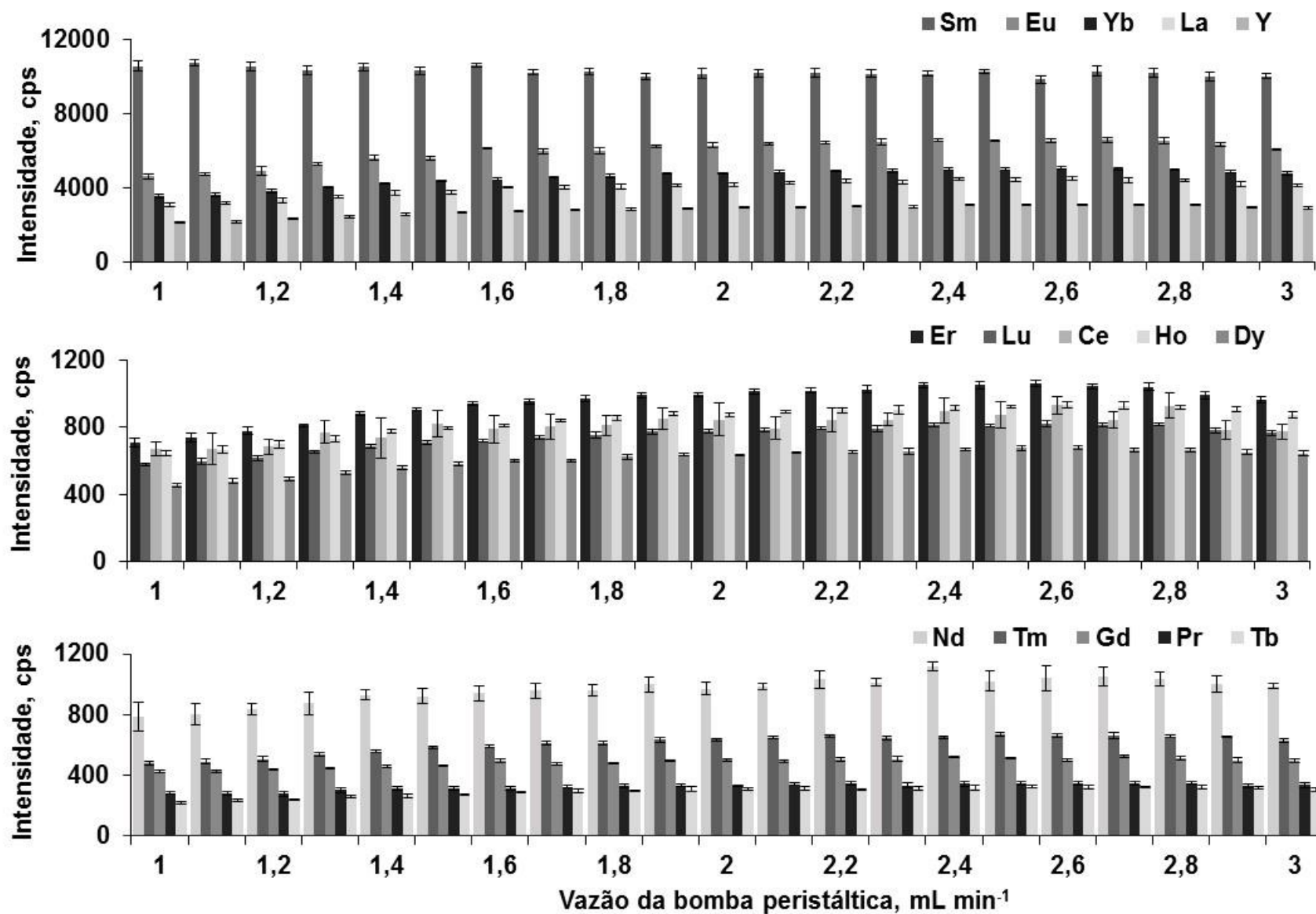


Figura 8. Otimização da vazão da bomba peristáltica na intensidade do sinal analítico, n = 5.

Após a otimização da vazão da bomba peristáltica (vazões entre 1 a 3 mL min⁻¹), as intensidades dos sinais nos comprimentos de onda avaliados, aumentaram com o aumento da vazão da bomba peristáltica. O aumento de intensidade pode ser explicado pelo aumento da quantidade dos analitos que são conduzidos até o plasma.

Como pode ser observado na Figura 8, maiores intensidades foram observadas para a vazão de 2,3 mL min⁻¹, o qual se manteve praticamente constante até 3 mL min⁻¹, utilizando o USN. No entanto, quando vazões superiores a 2,8 mL min⁻¹ foram utilizadas, para o Ce foi observada uma diminuição na intensidade do sinal. Assim, a vazão de 2,3 mL min⁻¹ foi escolhida como a melhor vazão da bomba para a determinação de REE por USN-ICP-OES. Posteriormente, as temperaturas de aquecimento e de resfriamento do USN foram avaliadas para a determinação de REE.

4.6 Otimização da temperatura de aquecimento e resfriamento da USN

Na literatura é bem estabelecido que, o USN possui a capacidade de remoção de solventes, minimizando problemas de desestabilização do plasma, bem como possíveis interferências.^{73,87,88} Dessa maneira, a otimização da temperatura de aquecimento e resfriamento foi feita, mantendo-se constante. A vazão do gás de nebulização, potência do plasma e vazão da bomba em 0,7 L min⁻¹, 1300 W e 2,3 mL min⁻¹, respectivamente. O nebulizador ultrassônico possui dois estágios de dessolvatação, sendo um deles efetuado pelo aquecimento e resfriamento sucessivos da amostra e outro através do uso de membrana de dessolvatação. Dessa maneira, a influência da temperatura de aquecimento e resfriamento podem ser ajustadas na faixa de 120 a 160 °C e -20 a 10 °C. Nesse sentido, as temperaturas de aquecimento e resfriamento foram mantidas em 130 e 10 °C, respectivamente.

Neste trabalho, com o objetivo de utilizar uma condição de compromisso na determinação dos REE por USN-ICP-OES, foi feita a escolha das linhas de emissão dos analitos menos susceptíveis a interferências espectrais. Desta forma, os λ selecionados estão descritos na Tabela 2 (*Materiais e Métodos*).

4.7 Comparação dos LODs obtidos com os da literatura

Os limites de detecção obtidos pela técnica de USN-ICP-OES foram comparados com aqueles descritos na literatura (Tabela 6).^{13,47,66,89} Os limites de detecção para todos os REE foram obtidos considerando a média do branco mais 3 vezes o desvio padrão de 10 medições consecutivas do branco. Além disso, para fins de comparação, todos os limites de detecção foram obtidos a partir da vista axial do plasma.

Tabela 6. Limites de detecção obtidos por USN-ICP-OES (ng L^{-1}) em comparação com trabalhos utilizando ICP-OES e ICP-MS.

Analito (nm)	USN-ICP-OES	Referência 13 (ICP OES)	Referência 50 (ICP-MS)	Referência 65 (ICP-MS)	Referência 88 (ICP-MS)
Ce (418, 667)	65	69	1,4	0,06	11
Dy (353,170)	9	7	3,2	0,04	2,3
Er (349,910)	13	13	3,5	0,03	2,3
Eu (412,970)	10	3	2,2	0,02	1,2
Gd (342,247)	7	12	6,1	0,04	2,7
Ho (345,600)	10	8	2,1	0,01	0,96
La (408,672)	11	10	1,8	0,04	6,6
Lu (261,542)	7	3	0,85	0,01	0,24
Nd (406,109)	70	60	5,0	0,1	10
Pr (390,844)	41	36	1,0	0,015	1,3
Sm (359,260)	37	39	1,6	0,06	9,4
Tb (350,917)	13	23	0,57	0,01	0,52
Tm (346,220)	12	9	1,8	0,005	0,45
Y (371,029)	17	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Yb (369,419)	14	3	3,7	0,03	1,3

Como pode ser observado na Tabela 6, os limites de detecção obtidos neste trabalho foram comparados com os obtidos em outros trabalhos.^{13,47,66,89} Na literatura foram encontrados poucos trabalhos que utilizam a técnica de ICP-OES para a determinação de REE. No entanto, para elementos como Ce, Eu, Er, La, Lu e Sm os LODs obtidos neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza quando foram comparados aqueles obtidos na literatura.^{13,47} Nesses dois trabalhos, foi utilizado um USN com sistema de dessolvatação, que contribuiu para a qualidade do aerossol formado e, também, no aumento da eficiência de transporte do aerossol até o plasma.⁴⁷ Em geral, os resultados demonstraram a possibilidade de determinação dos REE, mesmo em baixas concentrações (ng L^{-1}). Entretanto, como era esperado, utilizando a técnica de USN-ICP-OES os LODs foram, em geral, cerca de uma ordem de grandeza maiores, quando comparados aos LODs obtidos pela técnica de USN-ICP-MS. Contudo, os LODs foram considerados adequados para a determinação dos REE neste trabalho.

4.8 Efeito da concentração de C na determinação dos REE por USN-ICP-OES

De acordo com a literatura, algumas interferências provenientes da presença de C nos digeridos podem afetar a determinação de REE por ICP-OES.⁷⁷ Dentre as interferências possíveis, destacam-se a sobreposição de linhas de emissão e alteração nas condições de nebulização, atomização e excitação. Alguns elementos como, Er, Gd, Ho, La, Nd, Sm, Tm e Yb podem ter suas intensidades alteradas devido à sobreposição das linhas espectrais atômicas (296,722; 296,483 e 424,662) e iônicas (232,368; 232,715, 232,486 e 232,832) do C.

Com o objetivo de simular possíveis interferências, causadas pela presença de C nas determinações de REE por USN-ICP-OES, foram feitas soluções de referência contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos com adição de concentrações crescentes de C (50, 100, 200, 250, 350, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 mg L^{-1}) em HNO_3 5% (v/v). É importante destacar que, exceto as linhas 349,910 (Er), 342,247 (Gd), 390,844 (Pr), 359,260 (Sm) e 369,419 nm (Yb), as linhas de emissão atômica que apresentaram menores intensidades foram eliminadas em todos os experimentos posteriores. Esses λ foram escolhidos por não apresentarem interferências durante a etapa de

determinação. Os valores das intensidades obtidos para os analitos nas diferentes concentrações de C foram comparados e podem ser observados na Figura 9.

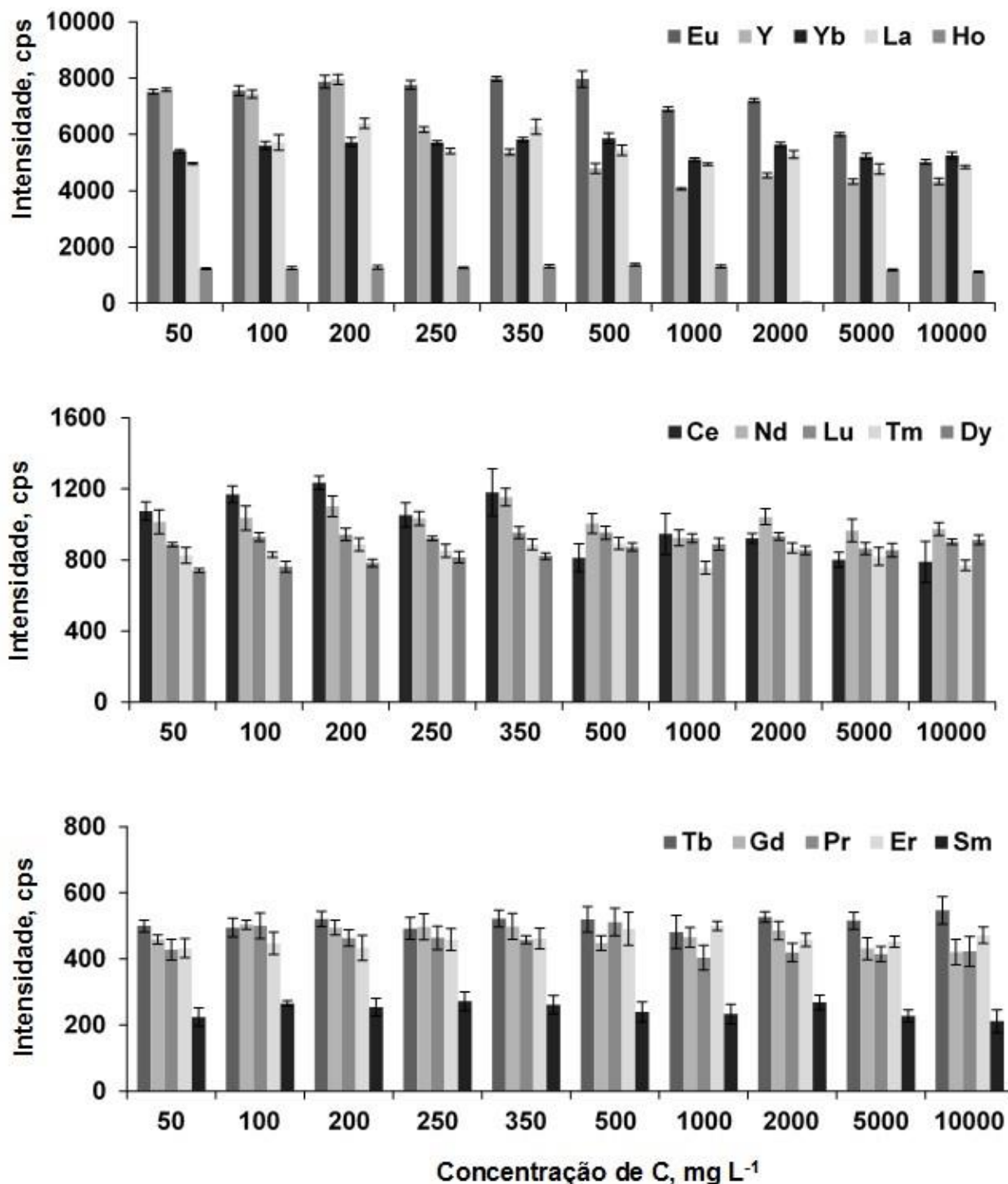


Figura 9. Avaliação da concentração máxima de C para minimizar interferências na etapa de determinação, n = 5.

É possível concluir que a intensidade do sinal para elementos como Y, Ce, Eu e Pr diminuiu quando na presença de C em solução. Foi observada uma supressão de sinal para Y quando cerca de 200 mg L⁻¹ de C em solução, enquanto que para Ce, Eu, Nd e Pr a supressão na intensidade do sinal foi observada a partir de 350 mg L⁻¹ de C em solução. Por outro lado, Er, Dy, Gd, Ho, La, Lu, Tb, Sm e Yb apresentaram intensidades constantes, independente da concentração de C presente em solução.

Conforme descrito na literatura,⁷⁸ a supressão de sinal oriunda da presença de C pode ocorrer devido à formação de gotículas maiores e em maior quantidade, durante o processo de nebulização.⁷⁸ Dessa forma, provavelmente o efeito de supressão obtido neste estudo é devido às interferências não espectrais.

Assim, dependendo da concentração de C presente nas soluções após os diferentes métodos de preparo de amostras, etapas de diluição da amostra serão necessárias para minimizar possíveis interferências.

4.9 Efeito da concentração de Na na determinação de REE por USN-ICP-OES

Alguns elementos facilmente ionizáveis como Na, por exemplo, podem alterar as características do plasma, resultando em supressão de sinal do analito durante a etapa de determinação.^{90,91} Considerando a presença de Na na grafite (1,25 mg L⁻¹), optou-se por investigar os efeitos desse elemento na determinação de REE por USN-ICP-OES.

Dessa maneira, foram feitas soluções de referência contendo 1 µg L⁻¹ dos analitos com a adição de concentrações crescentes de Na (5, 15, 40, 100, 200, 600, 1000 e 1500 mg L⁻¹) em HNO₃ 5% (v/v). Na Figura 10 estão mostrados os resultados da influência da concentração de Na sobre as intensidade dos REE por USN-ICP-OES.

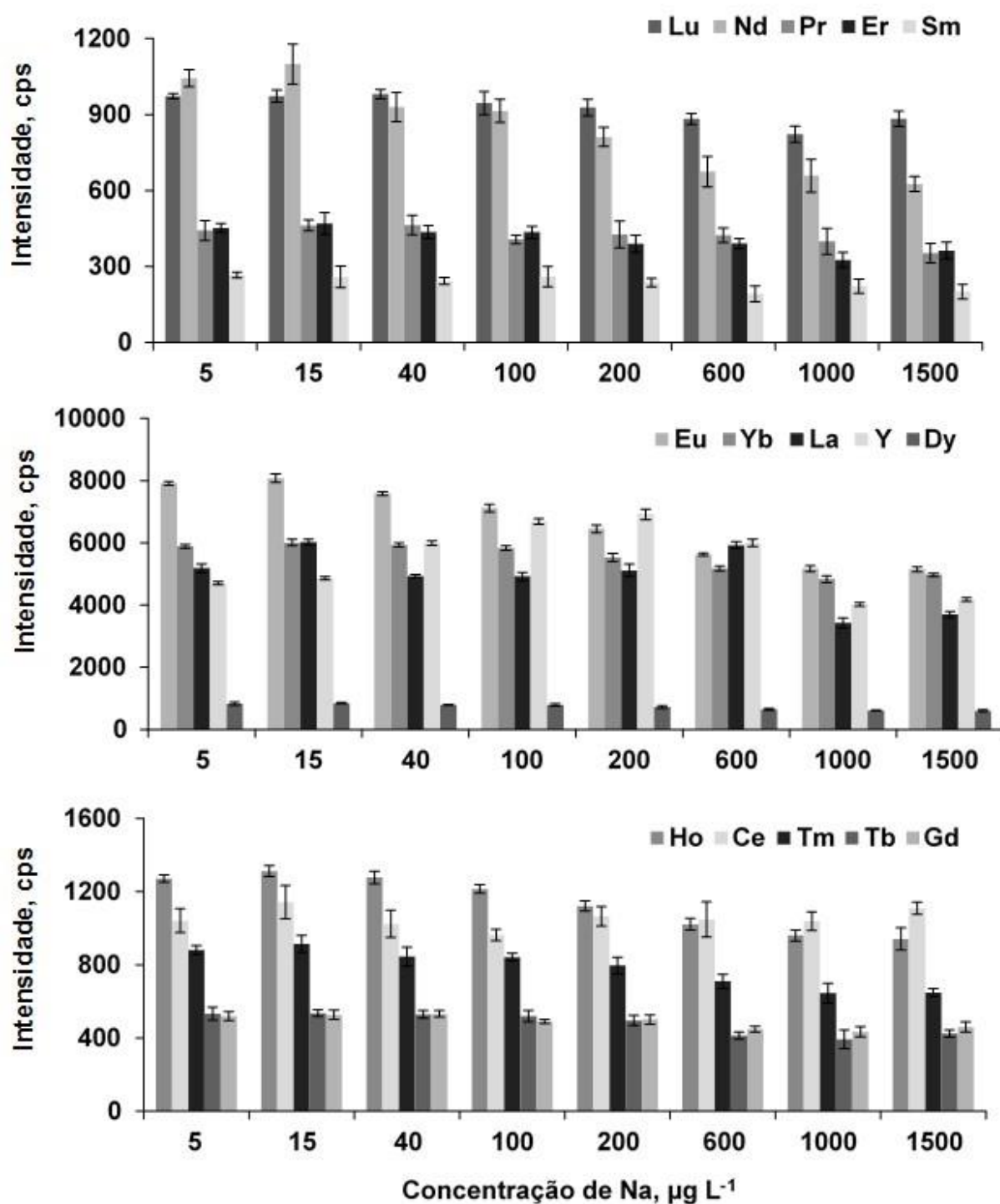


Figura 10. Avaliação da concentração máxima de Na para minimizar interferências na etapa de determinação, n = 5.

Após os estudos da avaliação da concentração de Na foi observado que, de maneira geral, as intensidades dos REE diminuíram com o aumento da concentração

de Na em solução. Ademais, Eu foi o elemento que apresentou maior supressão de intensidade com o aumento da concentração de Na (a partir de 100 mg L⁻¹). No entanto, Ce, Gd e Lu obtiveram intensidades aproximadamente constantes com o aumento da concentração de Na.

Um estudo semelhante foi realizado por Pereira⁸, onde foi feita a avaliação da presença de Na (100 a 1500 mg L⁻¹) na determinação de REE por USN-ICP-MS. Nesse estudo, foi verificado que a intensidade de todos os analitos avaliados também diminuiu com o aumento da concentração de Na em solução. Ademais, foi verificado que o Y foi o elemento que teve maior decréscimo, cerca de 50% da intensidade, para a concentração de Na de 1500 mg L⁻¹. Em um trabalho desenvolvido por Dubuisson *et al*⁹¹, os autores relataram que dependendo da concentração de Na em solução, problemas na formação do aerossol e no transporte do analito até o plasma podem ocorrer, dependendo do tipo de nebulizador e câmara de nebulização utilizados.

4.10 Avaliação da concentração de HNO₃ e HCl na determinação por USN-ICP-OES

Para a investigação da influência devida à concentração de HNO₃ e HCl, soluções de referência de 1 µg L⁻¹ de REE em HNO₃ (5 a 35%) foram utilizadas, através da diluição de HNO₃ 14.4 mol L⁻¹. Os resultados para todos os elementos podem ser observados na Figura 11.

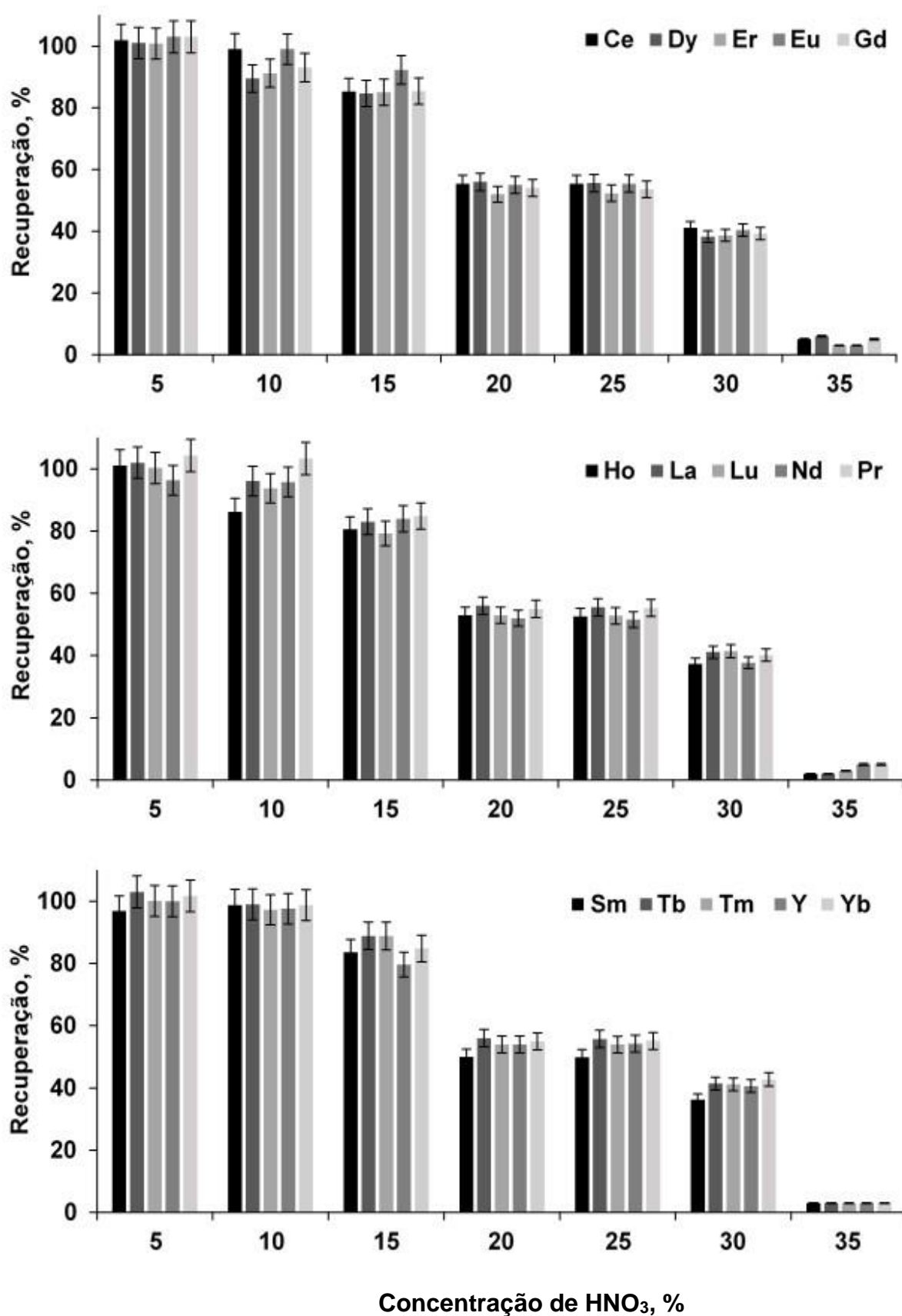


Figura 11. Avaliação do efeito da concentração ácida de HNO₃ na determinação dos REE por USN-ICP-OES (n = 5).

Conforme pode ser observado na Figura 11, interferências utilizando HNO_3 15% foram observadas para elementos como Lu e Nd, sendo que uma recuperação inferior a 90% foi obtida para ambos os elementos. Nesse sentido, alguns estudos têm demonstrado as interferências causadas na determinação dos analitos por ICP-OES e ICP-MS, principalmente supressão de sinal. Com relação ao uso da USN-ICP-OES, o efeito da concentração do ácido pode afetar a taxa de introdução de amostra (aspiração e formação do aerossol), além de modificar as características do plasma.^{58,59} Para Dy, Eu, Gd, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb e Tm, recuperações superiores a 90% foram obtidas, mesmo utilizando HNO_3 15%. Esse aspecto é importante quando se trata da determinação de analitos em baixas concentrações, como os REE. Isso porque não é necessário efetuar uma diluição excessiva da amostra (quando a concentração de HNO_3 final é de até $2,1 \text{ mol L}^{-1}$, equivalente a cerca de 15%). Posteriormente, para a avaliação da influência devida à concentração de HCl, soluções de referência de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de REE em HCl (5 a 35%) foram utilizadas (foram feitas diluições a partir de uma solução de HCl de 12 mol L^{-1}). Os resultados para todos os analitos estão mostrados na Figura 12.

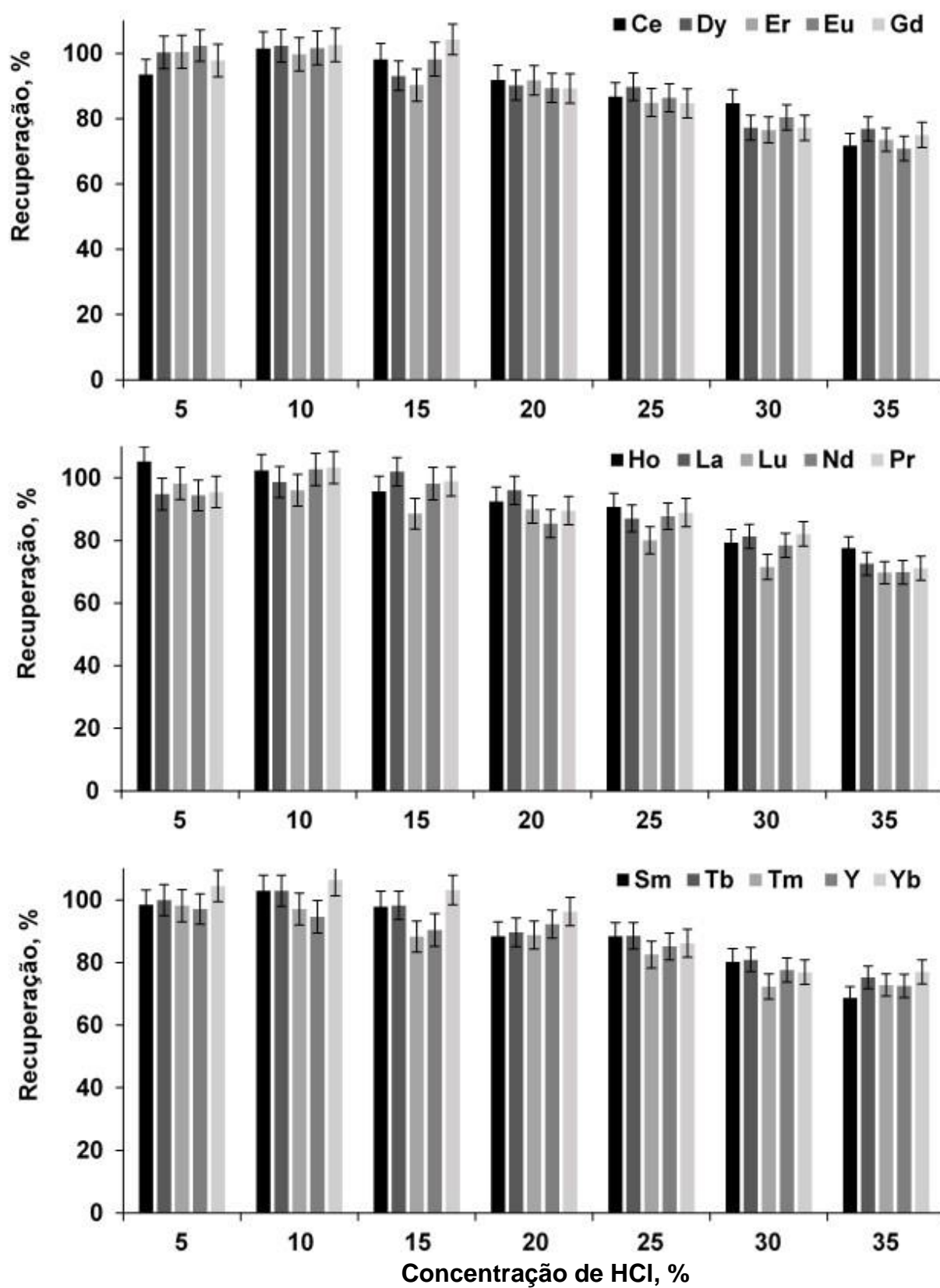


Figura 12. Avaliação do efeito da concentração ácida de HCl na determinação dos REE por USN-ICP-OES, (n = 5).

Em trabalho desenvolvido por Brenner *et al.*⁵⁹, a presença de elevada acidez pode resultar em uma variação na formação e transporte do aerossol e, também, nas características do plasma. No entanto, quando HCl foi utilizado, praticamente, não houve alterações significativas para todos os elementos quando HCl 20% (concentração final de 2,4 mol L⁻¹) foi avaliado. Esse resultado está de acordo com dados da literatura, onde HCl foi avaliado utilizando USN e intensidades muito semelhantes foram obtidas para todos os REE, mesmo quando HCl 2 mol L⁻¹ foi utilizado.⁵⁹

4.11 Métodos de preparo de amostras utilizados para digestão de grafite

Inicialmente, uma amostra de grafite foi escolhida para ser utilizada nas otimizações dos métodos utilizados como referência (MAE e combustão por via seca em forno tipo mufla) e, também, para o método proposto (MISI) para a determinação de REE por USN-ICP-OES.

4.11.1 Extração assistida por micro-ondas

Neste trabalho, o método de MAE foi avaliado para a extração dos REE da grafite e posterior determinação por USN-ICP-MS. Os procedimentos e as condições utilizadas neste método estão descritos no item 3.4.1 (*Materiais e Métodos*). É importante destacar que os resultados obtidos pelo método de MAE foram utilizados como valores de referência.

O fabricante do forno de micro-ondas recomenda o uso de no máximo 500 mg como massa de amostra e solução digestora de 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹.⁹² Ao final do programa de aquecimento, os extratos foram transferidos para frascos volumétricos e aferidos a 25 mL com água. No entanto, após o programa de aquecimento, cerca de 98% da amostra de grafite permaneceu em solução. Esse resultado foi obtido após a determinação do teor de sólidos totais descrito no item 3.5 (*Materiais e Métodos*). Dessa forma, a fim de minimizar os efeitos da acidez residual, HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi avaliada como solução extratora (após a aferição da amostra a concentração do ácido foi de 0,7 mol L⁻¹). A exatidão foi avaliada pela determinação dos analitos por NAA. Os resultados após análise por NAA estão mostrados na Tabela

7, juntamente com os resultados obtidos após a MAE e determinação por USN-ICP-MS.

Tabela 7. Resultados obtidos para os REE por NAA e após MAE e determinação por USN-ICP-MS utilizando 500 mg de amostra e solução extratora HNO_3 3 mol L^{-1} . Resultados expressos como média e desvio padrão (ng g^{-1} , $n = 3$).

Analito	MAE	NAA
^{140}Ce	2950 ± 172	$2900 \pm 0,3$
^{163}Dy	254 ± 9	ND
^{167}Er	106 ± 2	ND
^{153}Eu	$32,8 \pm 2,35$	ND
^{160}Gd	808 ± 42	ND
^{165}Ho	$78 \pm 3,3$	ND
^{139}La	2526 ± 61	$2340 \pm 0,02$
^{175}Lu	$14,39 \pm 0,9$	ND
^{146}Nd	1431 ± 73	$< 2000^a$
^{141}Pr	408 ± 26	ND
^{152}Sm	158 ± 9	167 ± 13
^{159}Tb	$34,7 \pm 1,6$	ND
^{169}Tm	$8,31 \pm 0,55$	ND
^{89}Y	1203 ± 28	ND
^{172}Yb	$37,4 \pm 0,6$	ND

ND = não determinado

^a = Limite de quantificação

De acordo com os resultados obtidos, não houve diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%), entre os resultados obtidos por MAE e por NAA para Ce, La e Sm. Para Nd, o resultado foi inferior ao LOQ da técnica de NAA (menor que 2000 ng g^{-1}). Além disso, outros elementos como Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu e Y) não puderam ser determinados pela técnica de NAA em vista de interferências causadas durante a análise. Cabe destacar que os resultados obtidos pelo método de MAE foram utilizados como valores de referência para o desenvolvimento do método proposto.

4.11.2 Combustão por via seca em forno tipo mufla

A combustão por via seca também foi avaliada neste trabalho para a posterior determinação de REE por USN-ICP-OES. Apesar de ser um método relativamente simples e recomendado para a digestão de amostras orgânicas⁹³, poucos trabalhos foram encontrados na literatura relatando o uso deste método para a posterior determinação de REE^{49,71} ou com aplicação para a grafite.²⁷

A combustão por via seca foi feita utilizando cadinhos de platina e o aquecimento da amostra foi feito à pressão atmosférica em um forno tipo mufla. Conforme descrito na literatura^{93,94}, um dos aspectos mais importantes relacionados ao uso deste método é a temperatura utilizada, visto que qualquer elemento que seja convertido em uma forma volátil pode ser perdido durante a etapa de digestão. Desta forma, geralmente é utilizada uma temperatura na faixa de 450 a 550 °C. Nessa faixa de temperatura (pode-se obter uma digestão completa da matéria orgânica e evitar perdas de analito por volatilização).⁹³ Cabe destacar que os resultados obtidos após a combustão por via seca foram comparados com os resultados obtidos pelo método de MAE.

Inicialmente, a temperatura a ser utilizada na digestão foi avaliada. A grafite foi pesada e transferida para os cadinhos de platina (aproximadamente 1 g) e estes foram colocados no interior do forno tipo mufla. Inicialmente, a temperatura de 250 °C foi investigada. Ao término do aquecimento e resfriamento do forno, foi observado que resíduos da amostra permaneceram no interior dos cadinhos, indicando que o uso desta temperatura não foi adequado para promover a queima completa da amostra. Assim, optou-se por avaliar temperaturas superiores para a combustão por via seca. As temperaturas de 500, 750 e 1000 °C foram avaliadas, com tempo de permanência de 30 min. Entretanto, mesmo em temperaturas elevadas como 1000 °C, a digestão da grafite não foi total, visto que, a presença de resíduos da amostra nos cadinhos foi observada. Neste trabalho, após a queima da grafite em diferentes temperaturas (250, 500, 750 e 1000 °C), a determinação dos REE foi feita por USN-ICP-OES e a concordância obtida entre os resultados obtidos e os valores referência são mostrados na Figura 13.

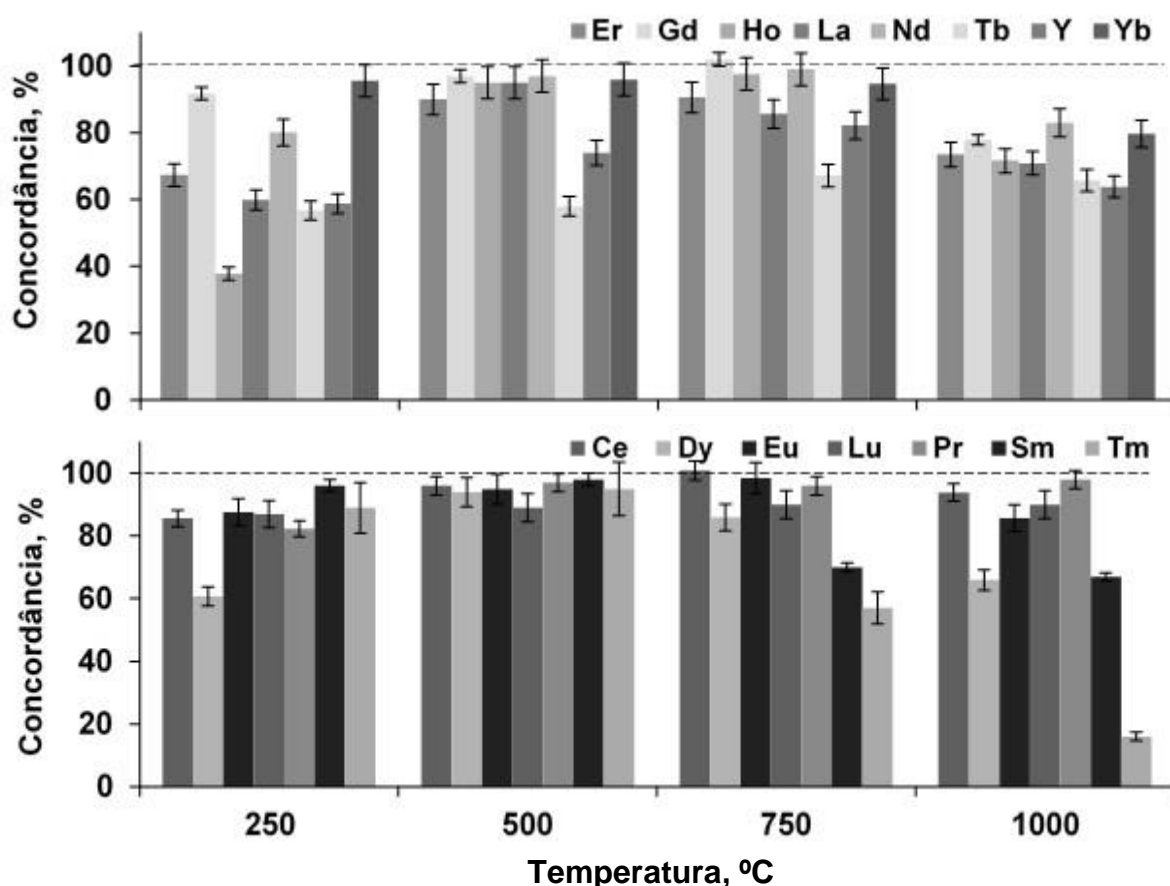


Figura 13. Avaliação da temperatura na combustão por via seca em forno tipo mufla. Linha tracejada (---) representa concordância de 100% em relação aos valores de referência. (n = 5).

Considerando os resultados mostrados na Figura 13, foi possível verificar que quando temperatura de 750 °C foi utilizada para a combustão da amostra, foi obtida concordância de 86% para La. No entanto, quando 500 °C foi utilizada para a digestão da grafite, concordância de 95% foi obtida para La. Dessa maneira, pode-se concluir que com o aumento da temperatura de decomposição ocorreram perdas de alguns analitos. Esse fato, também, pode ser observado para o elemento Tm quando a temperatura empregada foi de 1000 °C. Nesse caso, foi obtida uma concordância inferior a 20%. Por outro lado, perdas por volatilização mais significativas (na faixa de 20 a 40%) foram verificadas para os elementos Er, Eu, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y. Quando a temperatura foi mantida em 500 °C não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos e os valores obtidos pelo método de referência (MAE), com exceção de Tb, onde a recuperação foi inferior a 60% em todas as condições avaliadas. Este comportamento indica que a volatilização dos elementos, possivelmente na forma de cloretos, ocorre em temperaturas superiores a

750 °C. Após, foram feitos ensaios de recuperação dos analitos e foi possível observar perdas significativas dos analitos em temperaturas superiores a 750 °C. Por outro lado, recuperações entre 90 e 100% foram alcançadas quando a temperatura de 500 °C foi utilizada, com exceção de Tb. Dessa maneira, com o objetivo de utilizar uma condição de compromisso para evitar perdas dos REE por volatilização, a temperatura de 500 °C foi escolhida.

Em trabalho desenvolvido por Ming e Bing⁹⁵, também, foi observado que a temperatura de 500 °C foi adequada para a decomposição de cabelo humano e farinha utilizando o método de combustão por via seca para a posterior determinação de REE. Os autores também verificaram que utilizando as amostras com adição de analito, os REE eram perdidos em temperaturas na ordem de 600 °C. Esse resultado está de acordo com o resultando obtido neste trabalho, onde temperaturas acima de 750 °C, as recuperações foram na ordem de 60 a 80%. Em outro estudo, Zmbova³⁶ utilizou a combustão por via seca para amostras de grafite e posterior determinação de REE, com o intuito de desenvolver um método para garantir a qualidade deste produto quando utilizado como moderador em reatores nucleares. A determinação de Eu, Gd, Dy foi feita por ICP-OES. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, recuperações na faixa de 102 a 104%, 96 a 104% e 97 a 103% para Ga, Eu e Dy, respectivamente. Desta maneira o método proposto foi considerado adequado para a determinação na faixa de 0,006 a 0,5 mg L⁻¹ para estes elementos.

Após a otimização dos métodos de MAE e combustão por via seca em forno tipo mufla, o método da autoignição induzida por radiação micro-ondas (MISI) foi avaliado.

4.11.3 Autoignição induzida por radiação micro-ondas

Materiais carbonáceos são, em geral, bons absorvedores de radiação micro-ondas.⁵¹ Devido à exposição desta classe de materiais à irradiação, na frequência de micro-ondas, um rápido aquecimento é observado devido à polarização interfacial também chamado de efeito Maxwell-Wagner. Nesse sentido, os experimentos iniciais foram feitos utilizando o sistema de micro-ondas sem alteração da atmosfera de gás em contato com a amostra (ar atmosférico, 1 atm). Grafite em pó foi utilizada para avaliar o efeito proveniente da interação da radiação de micro-ondas com a amostra. Esse experimento foi feito a fim de avaliar a possibilidade de ignição da amostra

devido à interação da grafite e as micro-ondas conforme mostrado na Figura 14 (A e B).

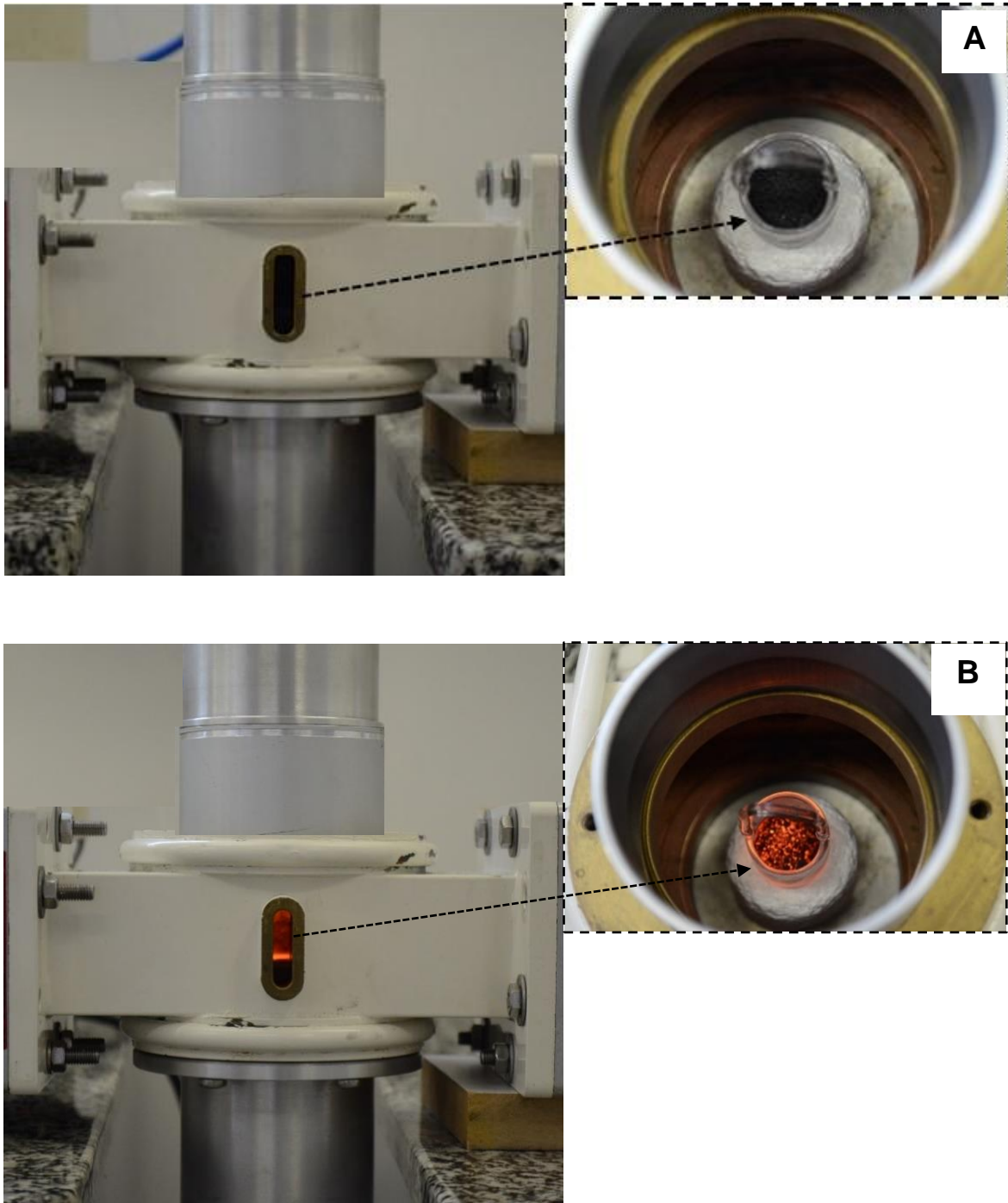


Figura 14. Vista lateral e superior (em detalhes) do aplicador de micro-ondas monomodo com suporte de quartzo contendo grafite (0,6 g): aspecto do sistema sem irradiação com micro-ondas (a) ou sob irradiação com micro-ondas (b). Os pontos luminosos (*hot spots*) são resultantes da formação de microplasmas na amostra como resultado da polarização interfacial (efeito Maxwell-Wagner).

Logo após 3 s de irradiação de micro-ondas, *hot spots* foram observados em toda a superfície da grafite (polarização interfacial), com a formação de microplasmas. Esse fato está de acordo com relatos da literatura⁵³. Quando a grafite em pó foi exposta à radiação micro-ondas, foi observado que houve a imediata emissão de luz (após 4 s de exposição foi usada como uma indicação visual).

Como mostrado na Figura 13 B, a emissão de luz da grafite quando exposta a um campo de micro-ondas, pode ser um indicativo de aumento da temperatura. No entanto, não foi observado o mesmo comportamento para a grafite na forma de comprimido quando aplicada a mesma potência de radiação micro-ondas (200 W). Neste caso, não foram observados *hot spots* ou rápido aquecimento, como observado para a grafite em pó. A fim de compreender o aquecimento da grafite quando exposta a um campo de micro-ondas, grafite (comprimido e em pó) foi aquecida durante 40 s e a temperatura foi registrada utilizando uma câmera de infravermelho, como mostrado no perfil de temperatura na Figura 15.

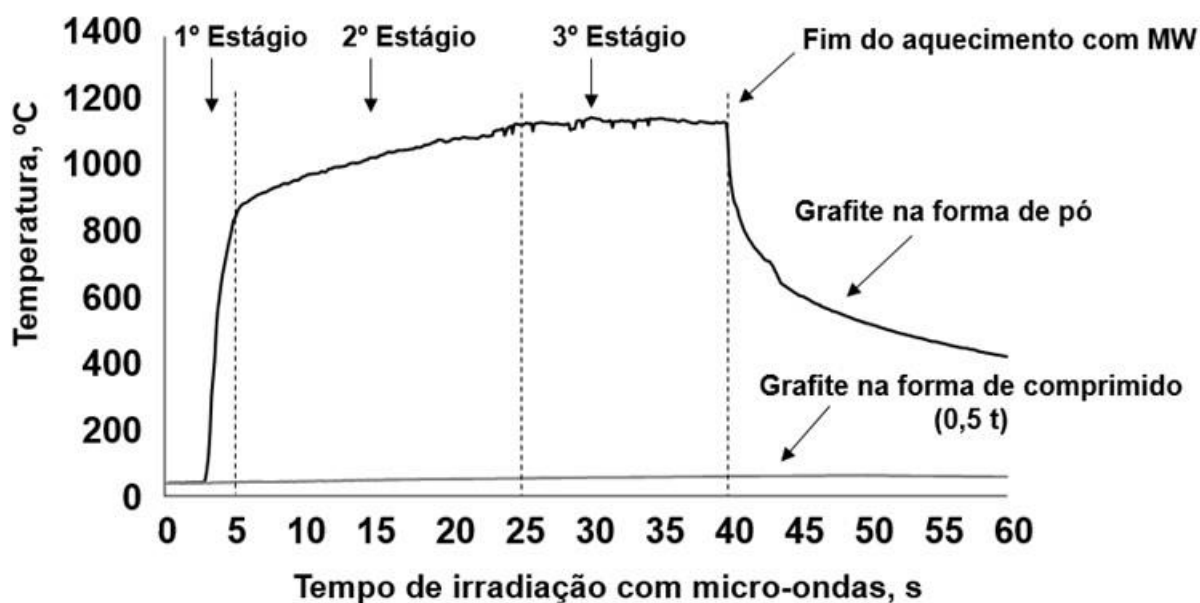


Figura 15. Perfil de temperatura da grafite na forma de pó (linha preta) e comprimido (linha cinza) sob irradiação com micro-ondas (200 W). Linha tracejada representa três estágios de aquecimento por micro-ondas (1º, de 0 a 5,6 s; 2º, de 5,6 a 24,7 s; e 3º, de 24,7 a 40 s). O experimento foi feito em um aplicador de micro-ondas monomodo a pressão atmosférica, sem adição de iniciador de combustão ou O_2 .

Primeiramente, a grafite na forma de pó foi submetida a irradiação micro-ondas e, com isso, três estágios de aquecimento da amostra foram considerados: i) 0 a 5,6

s; *ii*) 5,6 a 24,7 s; e, *iii*) 24,7 s a 40 s. No primeiro estágio, um aumento muito rápido de temperatura foi observado, atingindo temperatura superior a 900 °C em apenas 5,6 s, onde a taxa de aquecimento foi superior a 160 °C s⁻¹. Após, mantendo constante a potência de micro-ondas (200 W) a taxa de aquecimento do pó de grafite foi menor que 11 °C s⁻¹ e o máximo de temperatura foi 1100 °C (24,7 s). Na terceira fase de aquecimento (a partir de 24,7 até 40 s), não foi observado qualquer aumento significativo na temperatura. Cabe destacar que após 40 s de irradiação com micro-ondas, o sistema monomodo foi desligado. Na sequência deste estudo, a grafite na forma de comprimido foi, também, aquecida durante 40 s (200 W). A temperatura máxima atingida na superfície do comprimido foi de, aproximadamente, 63 °C, resultando em uma taxa de aquecimento de apenas 1,6 °C s⁻¹, diferentemente da que foi obtida quando utilizada grafite em pó. O rápido aquecimento na grafite foi devido à polarização interfacial⁵¹ e uma representação deste efeito está mostrada na Figura 16.

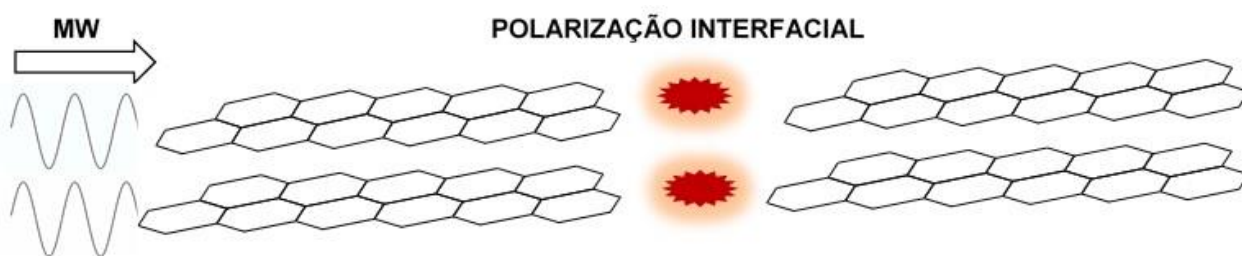


Figura 16. Representação do efeito de Maxwell-Wagner na grafite sob ação de um campo de micro-ondas.

Quando esses materiais estão na presença de uma radiação eletromagnética na frequência das micro-ondas, eles apresentam uma alta taxa de aquecimento devido a polarização interfacial, também, conhecido como efeito Maxwell-Wagner.^{50,96} Esse tipo de polarização ocorre quando elétrons livres presentes em materiais carbonáceos sólidos são expostos a um campo elétrico oscilante como na frequência de micro-ondas. Porém, os elétrons ao tentarem seguir a orientação do campo elétrico são afetados pela mudança de fase, uma vez que, são atraídos pela parte nuclear dos átomos.^{50,51} Dessa maneira, a energia cinética dos elétrons é transferida de volta aos átomos da estrutura do material carbonáceo, fazendo com que os átomos sigam a movimentação dos elétrons. Devido à essa tendência, os átomos acabam friccionando-se com os átomos das camadas de grafeno inferiores e superiores,

resultando em um rápido aquecimento. O aquecimento é dissipado em uma região muito pequena do material, na forma de faíscas, denominadas de microplasmas.⁵³

Diante desse contexto, esse estudo torna-se importante, principalmente, quando o comportamento de auto-aquecimento desse material carbonáceo em um campo de micro-ondas, pode ser utilizado para o preparo de amostras. Desse modo, a avaliação do efeito Maxwell-Wagner foi realizada em um sistema fechado de micro-ondas (sistema de micro-ondas Anton Paar), com a utilização de oxigênio gasoso para oxidação do carbono da grafite.

Inicialmente, os experimentos foram feitos em sistema fechado utilizando massas de grafite entre 50 a 600 mg prensados na forma de comprimido (0,5 a 5 t, 13 mm diâmetro) pressurizados a 20 bar de O₂. Nessas avaliações, quando comprimido de 50 mg de grafite foi feito com 5 t, não foi observado a autoignição da amostra. Porém, quando comprimido de 50 mg foi feito com 0,5 t foi observado a autoignição da amostra e a solução final apresentou um aspecto límpido. Um comportamento similar foi observado quando a massa de grafite na forma de comprimido foi aumentada de 100 a 600 mg utilizando 0,5 t.

Um aspecto interessante é a que autoignição da grafite foi mais eficiente quando a massa de grafite foi maior e a força de compressão sobre os comprimidos foi menor. Cabe destacar que, para a mesma massa de grafite, torna-se mais difícil a autoignição da amostra, com o aumento da pressão utilizada para a prensagem dos comprimidos. Ambas as variáveis (massa de amostra e compressão) estavam de acordo com dados relatados na literatura, os quais evidenciam que quanto maior a área superficial e a porosidade da grafite, mais radiação micro-ondas é absorvida e convertida em calor.⁵³ Tais características desempenham um papel fundamental na formação de um microplasma (*hot spots*), que é um dos principais fatores para a autoignição da grafite em um sistema fechado pressurizado com O₂.

4.11.4 Avaliação de fatores que afetam a autoignição da grafite pelo efeito Maxwell-Wagner

4.11.4.1 Avaliação do tamanho de partícula na amostra de grafite

Parâmetros como porosidade e área superficial foram avaliados. Inicialmente, o tamanho de partícula da amostra foi determinado através da medida da distribuição média do tamanho de partícula, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8. Distribuição do tamanho de partícula nas amostras de grafite comerciais, representados por 10, 50 e 90% das partículas [d (0,1), d (0,5) e d (0,9), respectivamente].

Amostra	Distribuição do tamanho de partícula, μm		
	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Grafite Merck	4,34	13,3	1131
Grafite Sigma	611	1036	1588

Como pode ser observado na Tabela 8, a grafite utilizada para a avaliação do sistema (grafite Merck) apresenta uma distribuição do tamanho de partículas não homogênea (d mediana (0,5) = 13,3 μm). No entanto, quando foi analisada a distribuição do tamanho de partícula da grafite de outro fabricante (Sigma) foi observada uma distribuição mais homogênea (50% das partículas possuíam diâmetro de 1036 μm) em relação à grafite inicialmente utilizada (Merck). Neste sentido, como o efeito de Maxwell-Wagner foi observado em ambas as amostras, foi possível inferir que a polarização não foi dependente unicamente do tamanho das partículas. Posteriormente, foi feita a avaliação da área superficial e do tamanho de poros, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

4.11.4.2 Avaliação morfológica da grafite

Para a avaliação da área superficial e tamanho de poros, comprimidos de 50 mg e 600 mg de grafite foram feitos e analisados por microscopia eletrônica de

varredura (SEM). Na Figura 17 (A a F), podem ser observadas as imagens obtidas após a análise dos comprimidos feitos com pressões de 1, 3 e 5 t.

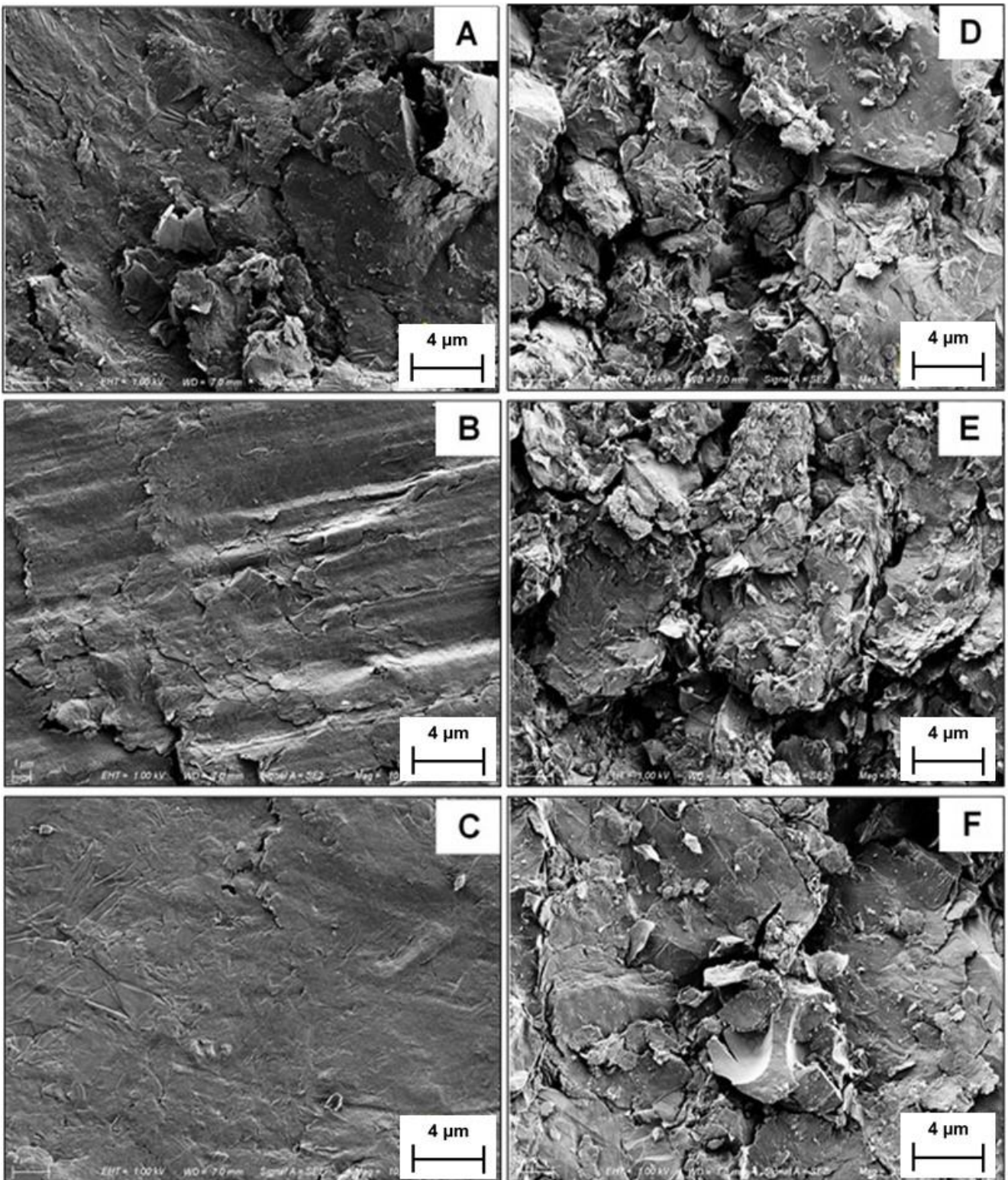


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de grafite para A) 50 mg prensados a 1 t, B) 50 mg prensados a 3 t, C) 50 mg prensados a 5 t, D) 600 mg prensados a 1 t, E) 600 mg prensados a 3 t e F) 600 mg prensados a 5 t.

Com base nas imagens obtidas, fica evidente que quando 50 mg foram prensados com 5 t, a superfície da grafite apresenta um perfil ordenado, praticamente sem a presença de poros. Além disso, a penetração de oxigênio no interior do material também é dificultada. Esse aspecto confirma o resultado de que para 50 mg (prensado a 5 t), a autoignição da grafite não foi reprodutível e, em algumas situações foi incompleta. Adicionalmente, quando o comprimido de grafite (Figura 17 A) não foi observado o comportamento de autoignição da amostra, mesmo pressurizado a 20 bar de O₂. Esse fato também pode ser justificado pelas imagens obtidas por SEM uma vez que, podem ser observados poucos poros e, como consequência, a autoignição é dificultada. No entanto, quando comparamos as pressões de 1 e 5 t, é possível concluir que o aquecimento da grafite com a radiação micro-ondas é favorecido quando pressões menores foram aplicadas. Nesse caso, quando 1 t foi utilizada para a formação de comprimidos de mesma massa de amostra, o fenômeno de autoignição foi favorecido. Quando a massa de amostra foi aumentada (600 mg) e o comprimido feito com menores compressões (Figura 17 D), o tamanho de poros foi claramente maior. Isso evidencia que o aquecimento foi favorecido com menores pressões em uma elevada massa de amostra, pois a penetração de oxigênio em maiores espaços do material facilita o processo de autoignição do material.

A determinação da área superficial e tamanho de poro foi feita de acordo com a norma ASTM D6556-10, através de um método baseado na isoterma de BET (método desenvolvido por S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller - B.E.T.). Nesse caso, a medida da área superficial específica é feita através da determinação do volume de gás (N₂) adsorvido fisicamente na superfície da amostra. Os comprimidos foram feitos utilizando massas de 50 e 600 mg de grafite e pressão de 1, 3 e 5 t, como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados da análise da área superficial e tamanho de poro da grafite após compressão de 1, 3 e 5 t para a formação do comprimido.

Massa de amostra, mg	Pressão aplicada, t	Área superficial, m ² g ⁻¹	Tamanho de poro, Å
50	1	107,0384	49,2813
	3	108,4658	49,8965
	5	107,6732	51,7116
600	1	14,9009	115,1349
	3	16,6749	99,0565
	5	19,5893	86,9922

Os resultados descritos na Tabela 10 corroboram com os resultados obtidos anteriormente por SEM. Dessa maneira, é possível observar que, quando os comprimidos feitos com 50 mg prensados a 1, 3 e 5 t, praticamente não há diferença nos valores de área superficial e tamanho de poro. No entanto, quando foram utilizadas massas de 600 mg, a área superficial foi cerca de 10 vezes menor quando comparado com a área superficial para 50 mg. Com isso, podemos concluir que, com o aumento da pressão a compactação foi maior, mas o comprimido possivelmente sofreu fissuras ou formou lâminas, que acabam por aumentar a área superficial. Entretanto, o tamanho de poro foi de cerca de duas vezes maior em relação aos comprimidos de 50 mg. Desse modo, é possível concluir que, a compactação pode ser maior com a pressão mais intensa, o poro fica mais estreito, porém tem maior profundidade. Esse fato está de acordo com as imagens obtidas por SEM, onde com o aumento da pressão para um comprimido de 50 mg, de 1 para 5 t, podem ser observadas lâminas ou fissuras (Figura 17).

Esse resultado justifica o fato de que, quando o comprimido de 600 mg prensado a 1 t foi submetido ao processo de autoignição, a queima foi completa e não houve a presença de resíduos sólidos. Desse modo, a autoignição foi avaliada como método de preparo de amostra para fins analíticos.

4.12 Avaliação da autoignição induzida por radiação micro-ondas da grafite em sistema fechado

A digestão de materiais carbonáceos como a grafite utilizando a MISI foi proposta nesse trabalho. Nesse método de preparo de amostras, o sistema foi adaptado para a autoignição da amostra na forma de pó. Para tanto, o suporte de quartzo foi confeccionado, conforme Figura 18 A e acondicionado no sistema de MISI, Figura 18 B.

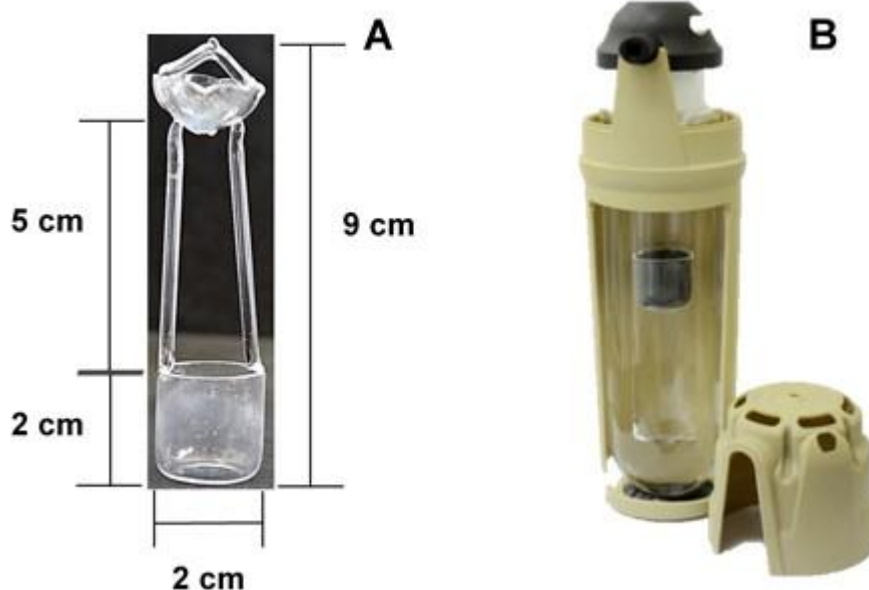


Figura 18. A) Suporte de quartzo e B) sistema de MISI.

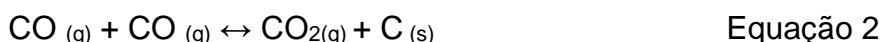
Semelhante a MIC, a autoignição da grafite foi feita em um forno de micro-ondas com o uso de oxigênio. Cabe destacar que, neste método não é necessário utilizar papel filtro e, também, solução iniciadora de combustão (ambos convencionalmente utilizados na MIC). Considerando que a interação entre materiais carbonáceos e a radiação micro-ondas leva a formação de microplasmas,^{51,53,96} a exposição desses materiais em uma atmosfera rica em oxigênio resulta em uma rápida reação de combustão. Baseado nisso, o presente trabalho demonstra o efeito Maxwell-Wagner, para induzir a autoignição da grafite em uma atmosfera pressurizada com oxigênio. Como um exemplo, massa de grafite relativamente alta (600 mg) foi completamente oxidada sem a necessidade de uma solução iniciadora de combustão. Dessa maneira, a determinação de elementos terras raras foi possível por técnicas baseadas em plasma, como ICP-OES e ICP-MS. Um aspecto a ser

considerado é relacionado com as dificuldades relacionadas a oxidação de grafite, o que torna o seu controle de qualidade difícil através de métodos convencionais com o uso de reagentes concentrados combinados com sistemas de alta pressão e temperatura.^{5,19} Entretanto, devido ao efeito de Maxwell-Wagner, a grafite pode ser facilmente oxidada em sistema fechado sob pressão de oxigênio, quando exposto à radiação micro-ondas, o que torna-se muito interessante para fins analíticos.

4.12.1 Avaliação da eficiência de digestão utilizando o método de MISI

A avaliação da eficiência de oxidação de grafite após o método de MISI foi feita por meio da determinação de RCC^{5,97}, que expressa a quantidade de carbono que permaneceu em solução em relação à massa de amostra inicialmente utilizada, após a autoignição da grafite.

O procedimento de autoignição foi feito com massas de amostra na faixa de 100 a 600 mg. A oxidação da grafite foi completa, mesmo quando 600 mg foram digeridos, resultando em uma solução límpida com teores baixo de 1% de RCC (inferior a 5 mg L⁻¹ no digerido). Este resultado foi semelhante ao observado em trabalhos anteriores para a combustão das amostras com alto teor de carbono, porém, utilizando a MIC.^{97,98} A elevada eficiência de oxidação do carbono tem sido relatada em temperaturas superiores a 1250 °C durante a ignição, na presença de uma quantidade estequiométrica de O₂, conforme pode ser observado nas Equações 1 e 2.⁹⁹ No entanto, quando massas maiores do que 600 mg foram avaliadas, a solução final apresentou resíduos sólidos indicando que a digestão não foi completa. Provavelmente, a oxidação incompleta da grafite é atribuído à quantidade insuficiente de O₂ no interior do frasco, conforme representado na Equação 2, ou mesmo devido à pirólise da grafite devido à alta temperatura atingida, em consequência da formação de microplasmas.⁹⁹



Após a avaliação da eficiência de digestão, foi investigada a adequabilidade da solução para a absorção dos analitos após a autoignição da amostra. Desse modo, a solução absorvedora deve ser compatível com as técnicas de determinação. Além disso, como foi previamente relatado^{100,101}, soluções de HNO₃ diluído podem ser

suficientes para a recuperação quantitativa de muitos analitos, uma vez que a oxidação da matéria orgânica é principalmente devido à ação do oxigênio presente na fase gasosa, o que resulta em baixa dependência de outro reagente oxidante (por exemplo, HNO₃ concentrado). Nesse sentido, experimentos posteriores foram feitos com o objetivo de avaliar a solução absorvedora mais adequada para a recuperação quantitativa dos REE e posterior determinação por USN-ICP-OES.

4.12.2 Avaliação da solução absorvedora para o método de MISI

A oxidação da matéria orgânica no método de MISI é causada principalmente, devido a ação do oxigênio presente na fase gasosa do frasco de digestão. É sabido que a solução absorvedora desempenha um papel fundamental para obtenção de recuperações quantitativas e a escolha desta é dependente do elemento a ser determinado.^{10,11,102} Em geral, a recuperação de metais pode ser feita utilizando HNO₃ diluído⁹⁸ e, dependendo do elemento, pode ser necessário utilizar uma mistura de HNO₃ e HCl.¹⁰³ Com base em trabalho desenvolvido por Pereira¹⁰, solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi avaliada como solução absorvedora (5 min de etapa de refluxo) para a absorção dos REE e determinação por USN-ICP-MS.

Neste trabalho, quando HNO₃ 3 mol L⁻¹ foi utilizado como solução absorvedora, concordância inferior a 20% foi obtida para a maioria dos analitos, quando comparado aos resultados obtidos pelo método de referência. Além de baixas concordâncias, os valores de desvio padrão foram elevados (superior a 10%). Provavelmente, a concentração de HNO₃ utilizada como solução absorvedora foi insuficiente para promover a lavagem eficiente das partes internas e, conseqüentemente, os analitos ficaram aderidos às paredes internas do frasco e, também, do suporte de quartzo. Entretanto, dependendo da natureza do analito, das propriedades físicas e químicas, HNO₃ pode ser combinado com outro reagente (HCl ou H₂O₂) a fim de obter uma maior eficiência de recuperação dos analitos.¹⁰⁴ Nesse sentido, solução de HNO₃ 3 mol L⁻¹ combinado com HCl 3 mol L⁻¹ e 4 mL de H₂O₂ 30% (concentração final e volume final de 6 mL) foi avaliada como solução absorvedora para digestão de grafite por MISI e, posterior determinação dos REE. Entretanto, foram obtidos resultados similares aos anteriores, quando 20% de concordância e elevado desvio padrão (superior a 10%). Contudo, de acordo com os resultados obtidos, até o momento, os analitos não foram eficientemente absorvidos pelas soluções avaliadas. Dessa maneira, a fim de

melhorar as recuperações dos analitos pelo método proposto, a etapa de refluxo foi avaliada.

4.12.3 Avaliação da etapa de refluxo na recuperação dos analitos pelo método de MISI

A possibilidade de aplicar uma etapa de refluxo no sistema, permite uma lavagem mais eficiente das partes internas do frasco de digestão, sem abertura do sistema. Isso caracteriza uma grande vantagem em relação aos métodos clássicos de combustão, tendo em vista que, a lavagem das partes internas é feita por agitação mecânica, prejudicando a reprodutibilidade dos resultados.³¹ Nesse trabalho, tempos de aquecimento de 5, 15 e 20 min foram avaliados, utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora. Cabe destacar que, esse tempo de irradiação foi aplicado no mesmo tempo da combustão da amostra, sem interrupção da irradiação e, também, sem abertura dos frascos de digestão. Na Figura 19 podem ser observadas as concordâncias obtidas entre os resultados pelo método de MISI com os resultados obtidos pelo método de referência (MAE), quando 5 min de etapa de refluxo foi aplicada no sistema de combustão. Os resultados para os demais tempos avaliados (15 e 20 min) foram suprimidos, em função da similaridade quando 5 min foi avaliado.

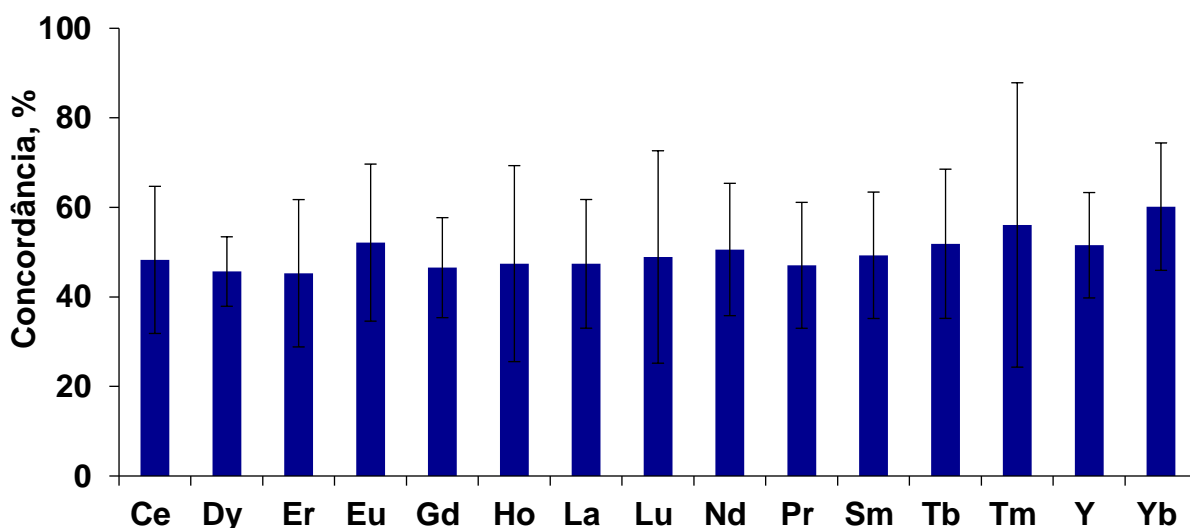


Figura 19. Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após avaliação da etapa de refluxo (5 min), utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora, 600 mg de amostra e, 20 bar de O_2 , ($n = 5$).

De acordo com a Figura 19, concordâncias superiores a 40% foram obtidas para todos os analitos, quando a etapa de refluxo foi de 5 min. No entanto, mesmo quando 20 min de refluxo foi utilizado, elevados valores de RSDs foram obtidos (superior a 20%) e os resultados apresentaram diferença significativa quando comparados com os valores de referência. Um aspecto importante a ser considerado é a facilidade com o que os REE formam óxidos. É sabido que óxidos são pouco solúveis⁶⁷ e, dessa forma, ficariam aderidos ao suporte, não sendo lixiviados eficientemente pela solução absorvedora. A formação dos óxidos, provavelmente ocorre no momento da ignição, isso porque, quando os analitos entram em contato com a atmosfera de oxigênio, ocorre a formação dos óxidos dos REE. Diante desse contexto, a adição de HCl poderia ser uma alternativa para evitar a formação de óxidos, tendo em vista que, o Cl⁻ teria maior facilidade em formar cloretos solúveis e, nesse caso, os cloretos de REE seriam eficientemente absorvidos pela solução absorvedora. Desse modo, a avaliação posterior foi feita utilizando HNO₃ 3 mol L⁻¹ como solução absorvedora, 600 mg de amostra, 5 min de refluxo e, 20 bar de O₂ e adição de 200 µL de HCl (pipetados sobre a amostra) antes do preparo da amostra. Na Figura 20 pode ser observado os resultados obtidos para todos os REE em comparação com os valores do método de referência.

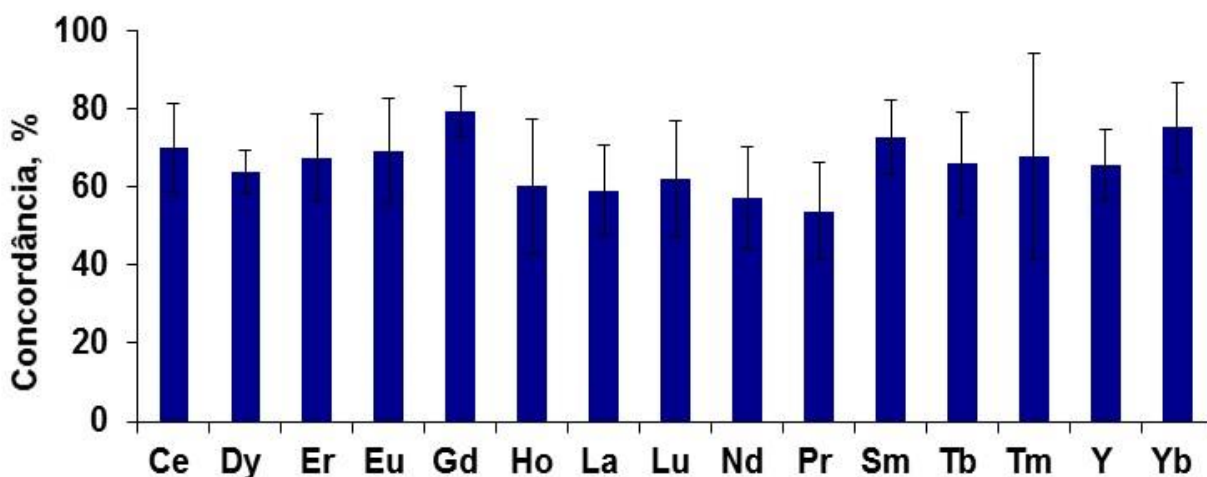


Figura 20. Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 µL de HCl na grafite, utilizando HNO₃ 3 mol L⁻¹ como solução absorvedora, 600 mg de amostra, 5 min de refluxo e, 20 bar de O₂, (n = 5).

Como pode ser visto na Figura 20, de maneira geral, foram obtidas

concordâncias superiores a 60% para todos os REE. Para Ce, houve um incremento de 20% (concordância de 70%) em relação aos experimentos anteriores, nos quais não houve a adição de HCl sobre a amostra (concordância inferior a 50%). Além disso, desvio padrão de cerca de 11% foi obtido para Ce. Com exceção de Tm, desvios padrão na faixa de 5 a 13% foram obtidos. Dessa maneira, experimentos posteriores foram feitos utilizando 200 μ L pipetados sobre a amostra antes do método de preparo da amostra. Posteriormente, foram feitas imagens por SEM, no suporte de quartzo utilizado após a autoignição da amostra. Esse estudo foi feito a fim de verificar se havia a presença de REE adsorvidos no suporte de quartzo após a autoignição da grafite. Na Figura 21 podem ser observadas as imagens obtidas por SEM do suporte de quartzo sem uso e após a autoignição da grafite.

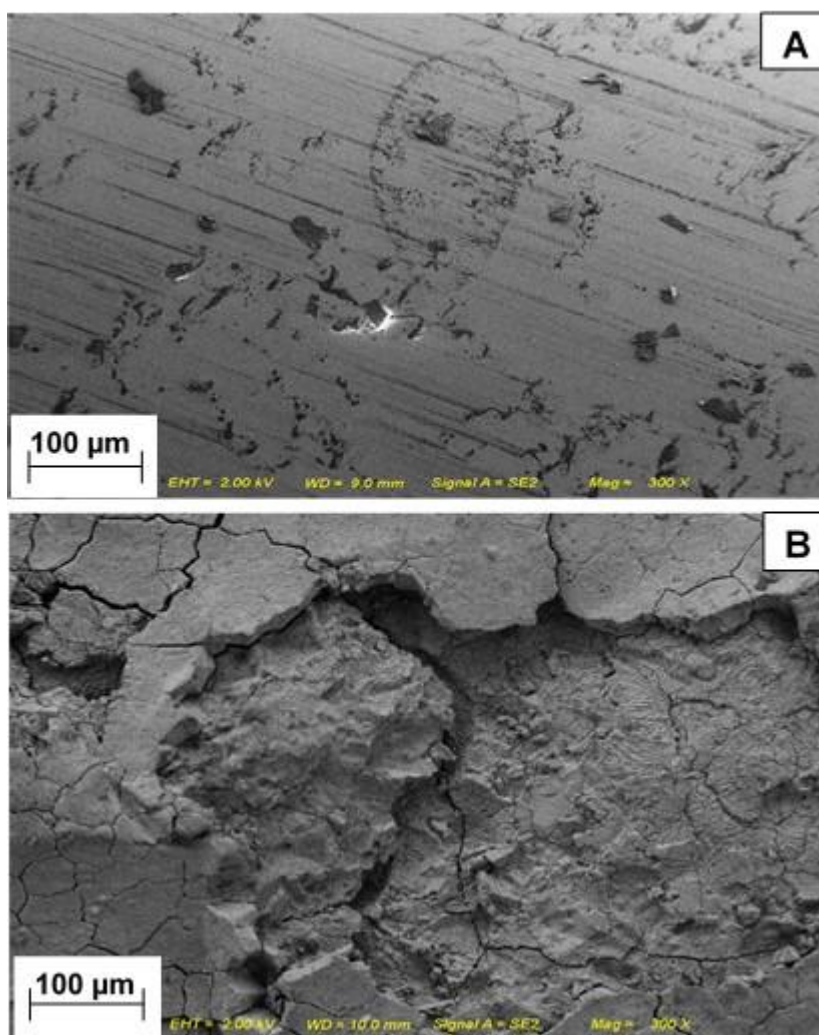


Figura 21. Imagens obtidas por SEM onde, a) imagem do quartzo sem uso, b) imagem do suporte de quartzo após a autoignição e, c) imagem do suporte de quartzo após 10 ciclos de aquecimento da autoignição.

Na Figura 21 A é possível observar a imagem do suporte de quartzo sem uso, antes da autoignição. O suporte apresenta uma superfície lisa, sem alterações estruturais. No entanto, na Figura 21 B devido à elevada temperatura na qual o suporte de quartzo é submetido durante a autoignição, é possível observar alterações na superfície. Além disso, após 10 ciclos de autoignição, pode-se observar (Figura 21 B) a presença de poros e fissuras na superfície do suporte, bem como, alterações na estrutura do material. A presença de poros na estrutura do suporte de quartzo, bem como as condições utilizadas para o método proposto, pode contribuir para a adsorção de moléculas como os óxidos de REE, principalmente Ce e La. Estes elementos, formam óxidos estáveis, os quais não são facilmente volatilizados do suporte e, como consequência, recuperações não quantitativas foram obtidas para esses elementos nas condições avaliadas para o método de MISI. Diante desse contexto, foi feita a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificar a presença de La ou Ce no suporte de quartzo utilizado após o método de MISI, para comprovar esta hipótese (Figura 22).

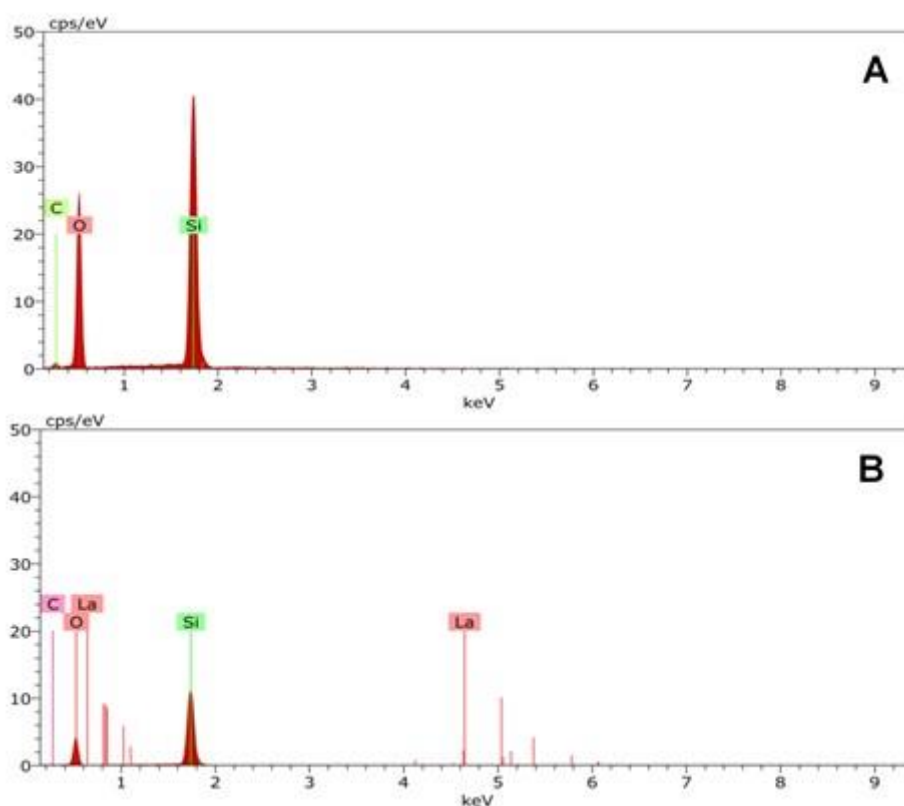


Figura 22. Espectro obtido por EDS em a) suporte de quartzo novo e, b) suporte de quartzo após a autoignição da grafite.

De acordo com as Figuras 22 A e B, pode ser observado que os espectros apresentam a mesma composição elementar, predominantemente Si, C e O, em ambos os espectros. Provavelmente, se houvesse a presença de La, por exemplo, no suporte de quartzo (Figura 22 B), a identificação seria próxima a 0,6 e 4,6 keV. Cabe destacar que, esses espectros foram obtidos após a autoignição da amostra, quando concordância próxima a 60% foi obtida para La. Dessa forma, apenas 40% da concentração total de La ($2340 \pm 0,02 \text{ ng g}^{-1}$) na amostra estaria na forma de óxido. Sendo assim, como a análise por EDS é feita pontualmente, ela seria dificultada, devido à baixa concentração deste elemento na amostra.

Com base nesse resultado, foi avaliada a técnica de ablação com laser acoplada ao equipamento de ICP-MS (LA-ICP-MS) com o intuito de identificar ou não a presença dos REE, principalmente, Ce e La. Esse experimento foi feito a fim de identificar qualitativamente a presença desses elementos no suporte de quartzo utilizado no método de MISI, a fim de comprovar a hipótese de que eles estariam adsorvidos ao suporte e, conseqüentemente, não estariam sendo volatilizados e absorvidos na solução absorvedora. Esse fato justificaria as recuperações não quantitativas (na faixa de 60 a 70%, La e Ce, respectivamente), uma vez que, a tendência desses elementos em formar óxidos é bem conhecida na literatura. Na Figura 23 pode ser observado o suporte de quartzo posicionado na câmara do equipamento, após 4 ablações com 2 repetições cada.

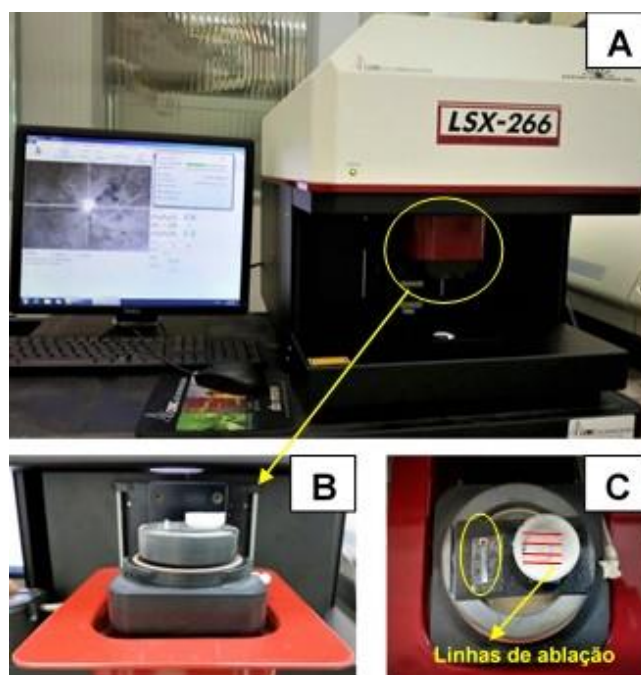


Figura 23. Equipamento de ablação por laser.

Todos os REE foram monitorados na técnica de LA-ICP-MS. No entanto, devido as recuperações dos analitos, como já era esperado, apenas intensidade de sinal foi registrado para Ce e La. Na Figura 24 A pode ser observado a base do suporte de quartzo utilizado e Figura 24 B, o espectro obtido por LA-ICP-MS.

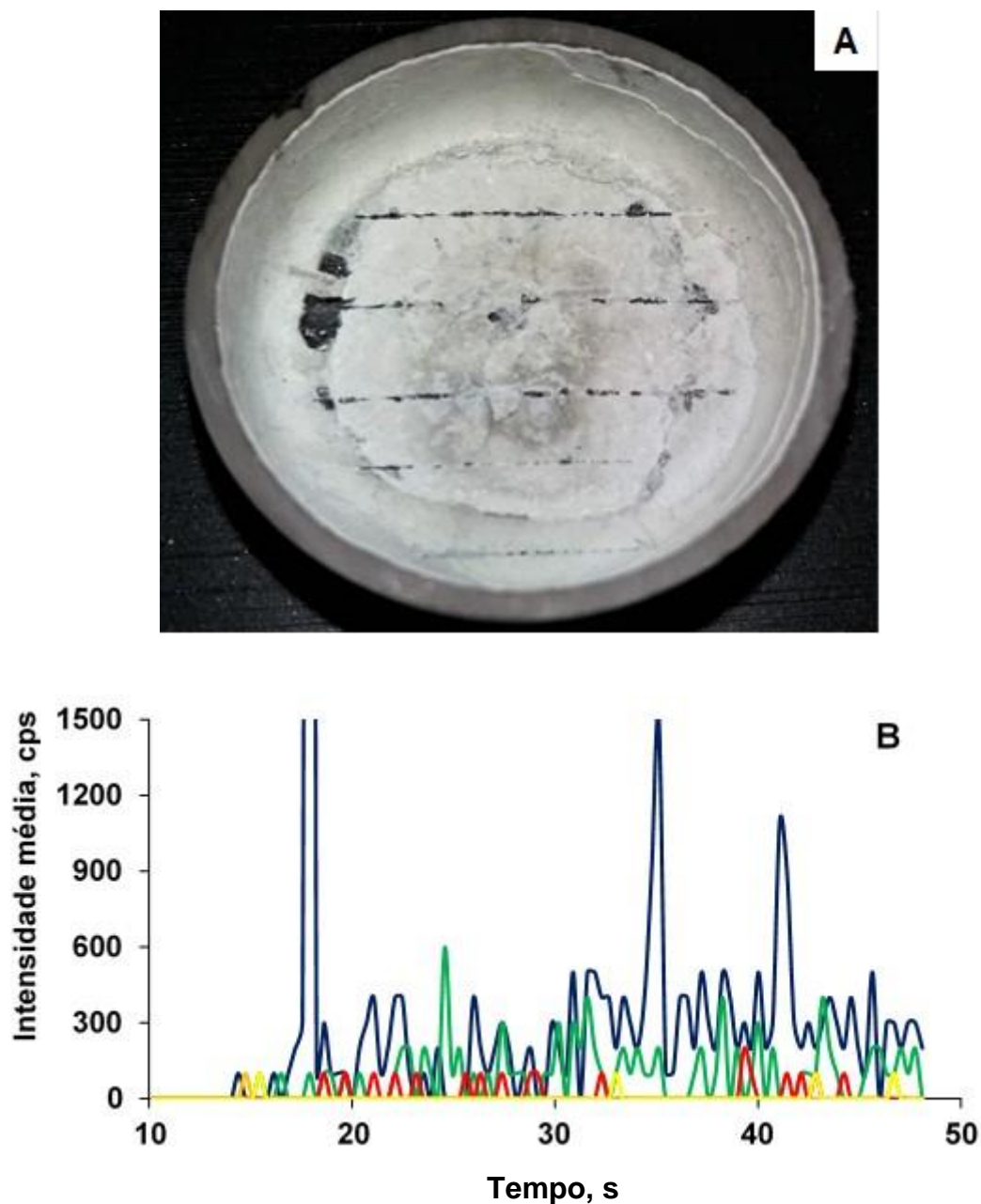


Figura 24. Espectro obtido pela técnica de LA-ICP-MS. (— Ce, — La, — Nd, — Sm — Eu).
A) Base do suporte de quartzo e B) Perfil do sinal obtido pela técnica de LA-ICP-MS.

Como pode ser visto na Figura 24 B, o espectro obtido pela técnica de LA-ICP-

MS não apresenta um perfil de intensidade constante para todos os analitos avaliados. Cabe destacar que na Figura 24 B são mostradas as intensidades de sinal apenas para Ce, La, Nd, Sm e Eu, devido à similaridade do perfil de sinal e para facilitar a visualização. Esse fato pode ser explicado devido a heterogeneidade da amostra, tendo em vista que, ablação com laser é feita a partir de um foco no material e, com isso, é traçada uma linha onde os elementos são atomizados e após transportados, através de uma vazão de argônio, até o ICP-MS. Com o objetivo de melhorar a visualização dos resultados, foi feito um gráfico com um intervalo de 10 a 50 s de leitura em função da intensidade do sinal obtida para cada elemento. Na Figura 25 pode ser observado os resultados.

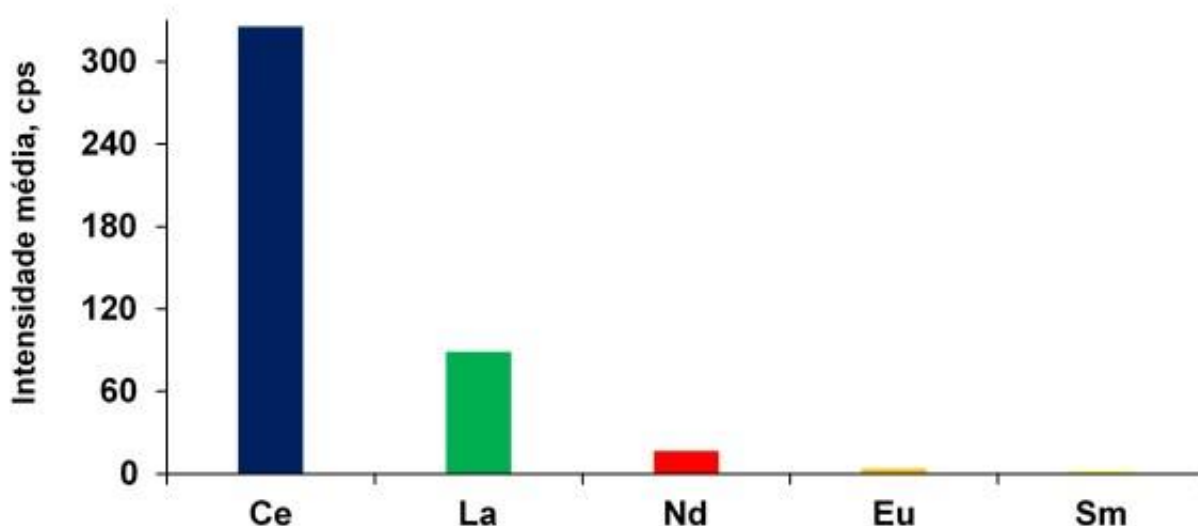


Figura 25. Intensidade média obtida após análise dos resultados do espectro obtido por LA-ICP-MS.

Na Figura 25 pode ser observado que maior intensidade de sinal (cerca de 350 cps) foi obtida para Ce. Esse resultado confirma a hipótese que esse elemento estava sendo retido no suporte, provavelmente na forma de óxido e, por esse motivo, não era absorvido na solução e, conseqüentemente, baixas recuperações foram obtidas. Do mesmo modo, pode ser observado que para La, uma intensidade de sinal inferior ao obtida para Ce pode ser observada. No entanto, quando comparada as intensidades dos outros elementos como Nd, Eu e Sm, que nessa condição foram completamente volatilizados e absorvidos pela solução, La ainda estaria ficando adsorvido na superfície do suporte de quartzo, também, provavelmente na forma de óxido.

Dessa maneira, foi feita a avaliação da pressão de oxigênio considerando a

estequiometria de combustão. Desse modo, experimentos foram feitos utilizando 400 mg de grafite com a adição de 200 μL de HCl sobre a amostra e o sistema pressurizado com 15 bar de O_2 . Na Figura 26 podem ser observados os resultados obtidos após a autoignição da grafite.

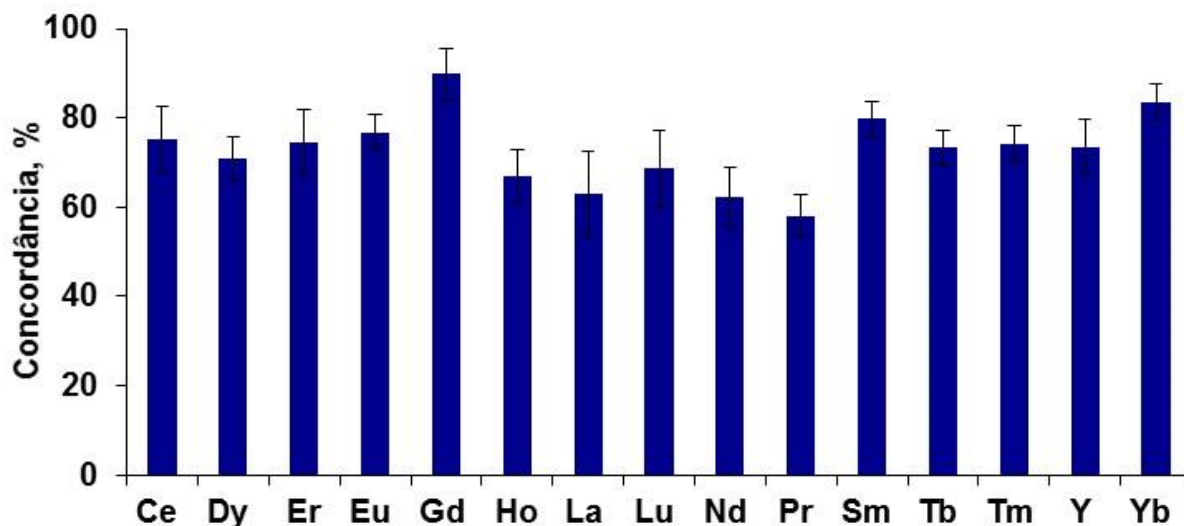


Figura 26. Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 μL de HCl na grafite, utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora, 400 mg de amostra, 5 min de refluxo e 15 bar de O_2 . (n = 5).

Como pode ser observado na Figura 26, concordâncias próximas a 80% foram obtidas para Ce, Dy, Er, Eu, Sm, Tb, Tm e Y. Entretanto, para Ho, La, Lu, Nd e Pr, concordâncias próximas a 70% foram obtidas. De maneira geral, utilizando 15 bar de O_2 , uma concordância superior a 70% foi obtida para todos os elementos enquanto que, quando 20 bar de O_2 foram utilizados, concordâncias na faixa de 50 a 70% foram obtidas para todos os analitos. Desse modo, a autoignição utilizando 10 bar de O_2 também foi avaliada para a queima de 400 mg de amostra. Após essas avaliações, as concordâncias obtidas podem ser observadas na Figura 27.

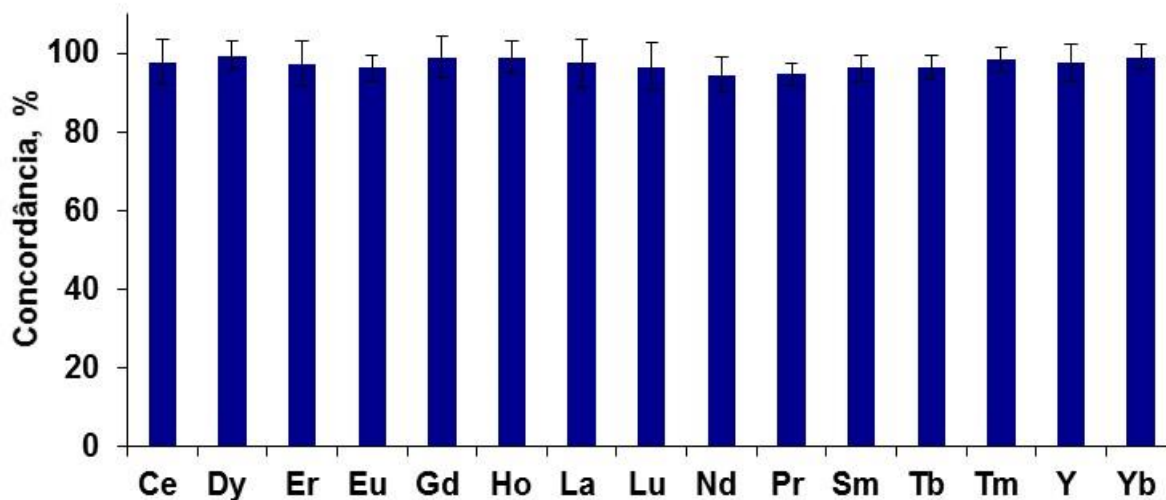


Figura 27. Resultados obtidos para todos os REE (concordância expressa em relação aos valores de referência obtidos por MAE), após MISI com adição de 200 μL de HCl na grafite, utilizando HNO_3 3 mol L^{-1} como solução absorvedora, 400 mg de amostra, 5 min de refluxo e 10 bar de O_2 . ($n = 3$).

Após avaliação da pressão de O_2 necessária a autoignição, de modo, a diminuir a formação de óxidos dos REE durante o processo de autoignição, concordâncias próximas a 100% foram obtidas para todos os REE avaliados. Na Tabela 11 são mostrados os LOQs obtidos pelos métodos de preparo de amostras avaliados e, também pelo método proposto. Os LOQs foram calculados considerando cada método de preparo da amostra, em função da necessidade de diluição das amostras e massa utilizada na extração e/ou digestão.

Tabela 10. Limites de quantificação (10σ), em ng g^{-1} , obtidos por USN-ICP-OES para os diferentes métodos de preparo de amostra avaliados.

Analito	LOQ, ng g^{-1}		
	MAE	Via Seca	MISI
Ce	40,9	5,74	66,1
Dy	4,45	0,066	54,3
Er	9,03	0,033	53,1
Eu	3,95	0,033	5,05
Gd	12,1	2,112	5,73
Ho	4,04	0,033	6,22
La	10,0	6,63	70,1
Lu	5,25	0,033	1,23
Nd	15,0	0,231	1,95
Pr	14,9	0,066	6,02
Sm	36,4	0,066	9,44
Tb	9,61	0,033*	7,82
Tm	7,63	0,013	5,03
Y	3,54	0,099*	9,23
Yb	1,52	0,066	13,0

* Houve perda de analito por volatilização.

Com relação aos limites de quantificação, os valores para Ce, Dy, Er, Eu, La, Y e Yb foram superiores para o método proposto por MISI quando comparado ao método de MAE. Este resultado era esperado, visto que foi possível utilizar uma massa de grafite de até 400 mg, utilizando 10 bar de O_2 . Por outro lado, menores LOQs foram obtidos pelo método de combustão por via seca, pelo fato deste método ter sido adequado para a extração dos analitos, utilizando até 3 g de grafite. Porém, houve perdas de alguns analitos por volatilização como Tb e Y. Como foi possível utilizar ácido diluído no método de MAE, não foi necessário aplicar uma etapa prévia de diluição para a determinação dos analitos e a acidez residual final foi inferior a 5%. No entanto, mesmo para os métodos onde não foi necessário utilizar ácidos concentrados para a extração dos analitos, a decomposição da amostra não foi total, contrariamente, ao método proposto de MISI. Nesse caso, teor de carbono residual inferior a 1% foi obtido e, também acidez residual inferior a 5%. Isso representa uma grande vantagem, levando em consideração as técnicas de determinação dos

analitos. Com o uso do USN acoplado ao equipamento de ICP-OES foi possível obter LOQs adequados para a determinação dos analitos na grafite em níveis traço. Apesar da indisponibilidade de CRM, foi observado que os resultados obtidos para os REE, na grafite avaliada foram concordantes com os métodos de MAE e combustão por via seca. Além disso, os resultados obtidos para os diferentes métodos de preparo de amostras avaliados apresentaram concordância superior a 95% em comparação com os resultados obtidos por NAA e recuperações quantitativas foram obtidas. Portanto, os métodos de MISI e MAE, foram adequados para a eficiente extração e/ou digestão da grafite para posterior determinação de REE por USN-ICP-OES. Entretanto, para a combustão por via seca, a extração e/ou digestão da grafite foi eficiente para alguns analitos, uma vez que houve perdas dos analitos por volatilização. Os resultados obtidos após os métodos de preparo de amostras avaliados neste estudo são mostrados na Tabela 11. As características dos métodos de preparo de amostras estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 11. Resultados obtidos após a digestão e/ou extração da grafite pelos métodos de preparo de amostras. Resultados expressos como média e desvio padrão (ng g^{-1} , $n = 3$).

Analito	MAE	Via Seca	MISI
	ng g^{-1}		
Ce	2950 \pm 172	2832 \pm 228	2885 \pm 164
Dy	254 \pm 9	241 \pm 12	252 \pm 9
Er	106 \pm 2	101 \pm 12	103 \pm 6
Eu	32,8 \pm 2,4	31,5 \pm 3,8	32,3 \pm 1,2
Gd	808 \pm 42	792 \pm 55	800 \pm 42
Ho	78,1 \pm 3,3	75,8 \pm 7,6	77,9 \pm 3,0
La	2526 \pm 61	2450 \pm 180	2463 \pm 152
Lu	14,4 \pm 0,9	13,4 \pm 1,5	14,0 \pm 1,1
Nd	1431 \pm 73	1388 \pm 77	1352 \pm 59
Pr	408 \pm 26	400 \pm 34	386 \pm 11
Sm	158 \pm 9	154 \pm 12	152 \pm 5
Tb	34,7 \pm 1,6	20,1 \pm 2,1	33,8 \pm 1,3
Tm	8,31 \pm 0,55	7,97 \pm 0,85	8,30 \pm 0,25
Y	1203 \pm 28	988 \pm 34	1174 \pm 53
Yb	37,4 \pm 0,6	35,8 \pm 1,6	37,7 \pm 1,2

Tabela 12. Comparação dos métodos de preparo de amostras investigados para digestão de grafite e posterior determinação de REE.

Parâmetro	Método de preparo de amostra		
	MAE	Via Seca	MISI
Massa máxima de amostra, g	0,5	3	0,4
HNO ₃ , mol L ⁻¹	3	0,7	3
Acidez residual, %	5	1	5
Eficiência de decomposição, %	< 1	< 1	> 99
Tempo de decomposição, h	0,7	0,5	0,4
Frequência analítica/ciclo de aquecimento	8 amostras	4 amostras	8 amostras
Aplicabilidade para diferentes amostras	Sim	Sim	Sim, materiais carbonáceos em geral.
Adequabilidade das soluções obtidas para determinação de REE por USN-ICP-MS e USN-ICP-OES	Sim, após etapa de centrifugação e filtração.	Sim, após etapa de centrifugação e filtração.	Sim. Não necessita de etapas de centrifugação e filtração.

A possibilidade de utilizar elevada massa de amostra é um aspecto importante a fim de se obter baixos LOQs. Esse fato deve ser levado em consideração tendo em vista que, a determinação dos analitos (REE) foi possível, em todos os métodos de preparo de amostras avaliados, mesmo em baixas concentrações. Dessa maneira, a MAE apresenta vantagens em relação ao método proposto, visto que possibilita a extração dos analitos utilizando até 500 mg de grafite e HNO₃ diluído como solução extratora (recomendação do fabricante do forno de micro-ondas). Enquanto que, o método de combustão por via seca permite a utilização de até 3 g de amostra, o que torna o método adequado para a determinação dos analitos em baixas concentrações. Por outro lado, ambos os métodos não permitiram a digestão total da amostra, o que levou a apenas a extração dos analitos. Dessa forma, o RCC das soluções resultantes da MISI foi inferior a 1%. Os LOQs obtidos para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y e Yb foram, conforme esperado, significativamente, inferiores para o método de combustão por via seca, enquanto que os LOQs obtidos pelos métodos de MAE e MISI foram similares. Por outro lado, o tempo necessário para a digestão das amostras por via seca foi bastante elevado (aproximadamente 30 min), o que dificulta a aplicação deste método em análise de rotina. O método de MAE apresentou uma frequência analítica mais elevada em comparação com a combustão por via seca, sendo que foi possível digerir até 4 amostras por ciclo de aquecimento. O método de MISI apresentou maior frequência analítica, visto que a etapa de autoignição da amostra (e aplicação da etapa de refluxo) ocorreu em apenas 5 min. Assim, é possível digerir até 30 amostras no mesmo intervalo de tempo, em comparação aos demais métodos de preparo de amostras. Desta forma, considerando análises de rotina, a aplicação do método de MISI torna-se mais adequada. A comparação das eficiências de digestão foi feita através dos resultados de RCC obtidos após a determinação por ICP-OES e, também pelo teor de sólidos totais. Os métodos de combustão por via seca e MAE apresentaram teores de sólidos totais superior a 99%, em relação à massa de amostra inicialmente utilizada. No entanto, apresentaram elevada eficiência de extração para a maioria dos analitos. Por outro lado, o método de MISI apresentou teores de carbono residual inferiores a 1%, ou seja, eficiência de decomposição maior que 99% em relação a massa de amostra inicialmente utilizada. Este aspecto é importante de ser considerado visto que devido à presença de carbono residual, resultados errôneos podem ser obtidos em função de

interferências na etapa de determinação dos analitos.⁸⁰ Conforme esperado, os teores de acidez final não influenciaram na determinação dos analitos, após os métodos de MISI, MAE e combustão por via seca visto que a solução utilizada não participa efetivamente da etapa de digestão. Entretanto, cabe destacar que, em todos os métodos foi utilizado ácido diluído. Além disso, cabe ressaltar que a escolha do método de preparo a ser utilizado para a digestão de grafite pode ser feita de acordo com os aspectos mencionados anteriormente e dependendo da instrumentação disponível no laboratório. Na Figura 28 é mostrado o aspecto das soluções obtidas pelos diferentes métodos de preparo de amostras avaliados neste trabalho.

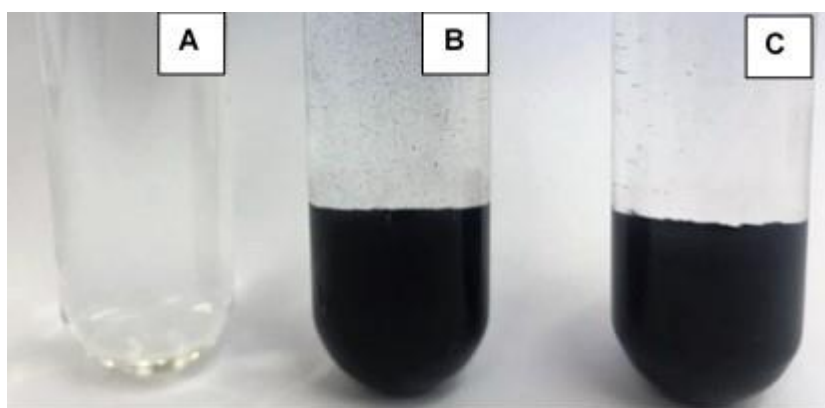


Figura 28. Soluções obtidas após a decomposição e/ou extração pelos métodos de preparo de amostras utilizados neste trabalho em a) MISI, b) decomposição via seca e, c) MAE.

5 CONCLUSÕES

Uma das vantagens mais importantes do método proposto está relacionada com a maneira rápida e fácil como a grafite foi completamente digerida. Cabe ressaltar que a grafite é resistente ao ataque de muitos reagentes químicos, sendo difícil de converter a amostra em uma solução adequada para a posterior etapa de determinação. Além disso, a utilização de soluções diluídas é um aspecto importante, uma vez que contribuiu para a minimização da geração de resíduos de laboratório. O novo método foi proposto para a digestão completa de grafite baseado no efeito de Maxwell-Wagner. Este método baseia-se na interação entre as micro-ondas e um material à base de carbono, que resulta em um rápido aumento de temperatura. Nesse sentido, temperatura superior a 1000 °C foi obtida combinado a um sistema fechado pressurizado com O₂, a fim de promover a autoignição da amostra e, em seguida, a rápida oxidação total da matéria orgânica para a posterior determinação dos REE. O método da autoignição induzida por micro-ondas proposto foi considerado seguro, mesmo quando se trabalha com massa amostra de grafite relativamente elevada (400 mg) em sistema fechado sob pressão de O₂ (10 bar). Após a oxidação completa da matéria orgânica, a determinação quantitativa dos REE foi realizada utilizando apenas uma solução diluída de HNO₃ (3 mol L⁻¹), além da adição de 200 µL de HCl pipetados sobre a amostra. Além disso, o método proposto foi considerado adequado para a determinação de todos os analitos investigados por USN-ICP-OES na grafite.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ambrosi, A., Chee, S. Y., Khezri, B., Webster, R. D., Sofer, Z., Pumera, M. Metallic impurities in graphenes prepared from graphite can dramatically influence their properties, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012) 500-503.
2. Bellido-Milla, D., Cubillana-Aguilera, L. M., El Kaoutit, M., Hernández-Artiga, M. P., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J. L., Naranjo-Rodríguez, I., Palacios-Santander, J. M. Recent advances in graphite powder-based electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 3525-3539.
3. Lee, J. D., Química Inorgânica não tão Concisa, tradução da 5ª ed. Inglesa, 2001, pp. 527.
4. Watanabe, M., Narukawa, A. Determination of impurity elements in high purity graphite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave decomposition, *Analyst* 125 (2000) 1189-1191.
5. Cruz, S. M., Schmidt, L., Dalla Nora, F. M., Pedrotti, M. F., Bizzi, C. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS, *Microchemical Journal* 123 (2015) 28-32.
6. Krug, F. J. Métodos de preparo de amostras - fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, Piracicaba, 2010.
7. Arruda, M. A. Z. Trends in sample preparation, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2007, 300 p.
8. Pereira, J. S. F. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2011.
9. Takeda, K., Arikawa, Y. Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 939-943.
10. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M. Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
11. Flores, E. M. M. Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, Amsterdam, 2014, 416 p.

12. Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., Pereira, L. S. F., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Flores, E. M. M. High-Efficiency Microwave-Assisted Digestion Combined to in Situ Ultraviolet Radiation for the Determination of Rare Earth Elements by Ultrasonic Nebulization ICPMS in Crude Oils, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.
13. Bentlin, F. R., Pozebon, D. Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 627-634.
14. Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R., Grotti, M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples, *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 18-25.
15. Orvini, E., Speziali, M., Salvini, A., Herborg, C. Rare earth elements determination in environmental matrices by INAA, *Microchemical Journal* 67 (2000) 97-104.
16. Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. Handbook of Mineralogy: Graphite, Mineralogical Society of America USA, 1990, p.
17. Wallace, P. R. The band theory of graphite, *Physical Review* 71 (1947) 622-634.
18. Kwiecinskaa, B., Petersenb, H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system, *Internacional Journal of Coal Geology* 57 (2004) 99-116.
19. Pierson, H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, New Jersey, United States of America, 1993, 43-69 p.
20. Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene, *Nature Materials* 6 (2007) 183-191.
21. Bernal, J. D., The structure of grafite, Proceedings of the Royal Society of London 106 (1924) 749-773.
22. Hladky, Z., Fisera, M. Determination of trace impurities in high-purity graphite by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 1285-1287.

23. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. Graphene-based materials: graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications *Advanced Materials* 22 (2010) 3903–3958.
24. Wissler, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 142-150.
25. Pei, S., Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210-3228.
26. Mello, P. A., Pedrotti, M. F., Cruz, S. M., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Determination of rare earth elements in graphite by solid sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.
27. Himansu S. Mahanti, R. M. B. Analysis of high-purity graphite for trace elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after chelating resin preconcentration, *Analytical chemistry* 55 (1983) 403-405.
28. Picoloto, R. S., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2011.
29. Mesko, M. F., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2008.
30. Mello, P. A., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2007.
31. Flores, E. 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* 62 (2007) 1051-1064.
32. Mitra, S. Sample preparation techniques in analytical chemistry, 2003, 436 p.
33. Oliveira, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, *Journal of Brazilian Chemical Society* 14 14 (2003) 174-182.
34. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E. Mechanisation in sample preparation by microwaves: the state-of-the-art, *Quimica Nova* 20 (1997) 638-643.
35. Goleb, J. A., Faris, J. P., Meng, B. H. The spectrochemical determination of trace impurities in graphite, *Applied Spectroscopy* 16 (1962) 9-12.
36. Zmbova, B. Spectrographic determination of the rare earths in high-purity graphite, *Talanta* 18 (1971) 755-759.
37. Barnard, J. A., Bradley, J. N., Flame and Combustion, 2^a ed., Chapman and Hall, New York, (1985) 163 p.

38. Oliveira, A. P., Villa, R. D., Antunes, K. C. P., Magalhães, A., Silva, E. C. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation, *Fuel* 88 (2009) 764-766.
39. Suzuki, H., Miyatani, T., Yoshimoto, O. Determination of impurities in graphite by ICP-MS and AAS using a metal furnace, *Bunseki Kagaku* 42 (1993) 485-489.
40. Barin, J. S. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.
41. Barin, J. S., Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Pereira, J. S. Capítulo 5 - Microwave-Induced Combustion, Flores, E. M. M (Ed.) Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis, (2014).
42. Schaffer, U., Krivan, V. Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 371 (2001) 859-866.
43. Matusiewicz, H., Wet digestion methods, in: Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) Sample, Preparation for Trace Element Analysis, E., Volume XLI, Amsterdam, 2003, pp. 193-233.
44. Kingston, H. M., Jassie, L. B. Introduction to microwave sample preparation - theory and practice, ACS Professional Reference Book, Washington, 1988, 263 p.
45. Hashitani, H., Izawa, K., Yoshida, H., Adachi, T. Spectrophotometric determination of traces of sulfur in graphite after wet oxidation decomposition, *Bunseki Kagaku* 35 (1986) 916-919.
46. Kulkarni, P., Chellam, S., Mittlefehldt, D. W. Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 581 (2007) 247-259.
47. Dressler, V. L., Pozebon, D., Matusch, A., Becker, J. S. Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry* 266 (2007) 25-33.
48. Malik A, K., Pozebon, D., Dressler V, L., Zoriy, M., Becker J, S. Methodologies for the determination of low concentrations of lanthanides in biological samples by ICP-MS, *Atomic spectroscopy* 28 (2007) 123-128.
49. Ming, Y., Bing, L. Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with

- dry ashing and microwave digestion, *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 1447-1454.
50. Zlotorzynski, A. The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 25 (1995) 43-76.
51. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M. Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1-8.
52. Meredith, R. Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating, The Institution of Electrical Engineers, London, 1998.
53. Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., Arenillas, A. Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons, *Carbon* 49 (2011) 346-349.
54. Bulska, E., Danko, B., Dybczyński, R. S., Krata, A., Kulisa, K., Samczyński, Z., Wojciechowski, M. Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials, *Talanta* 97 (2012) 303-311.
55. Dulski, P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 194-203.
56. May, T. W., Wiedmeyer, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 150-155.
57. Becker, J. S. Inorganic Mass Spectrometry, Principles and Applications, John Wiley & Sons, Chichester, 2007, 496 p.
58. Brenner, I. B., Segal, I., Mermet, M., Mermet, J. M. Study of the depressive effects of nitric acid on the line intensities of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995) 333-340.
59. Brenner, I. B., Mermet, J. M., Segal, I., Long, G. L. Effect of nitric and hydrochloric acids on rare earth element (REE) intensities in inductively coupled plasma emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995) 323-331.
60. I. Stewart, I., W. Olesik, J. The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled

- plasma sample introduction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 1249-1256.
61. I. Stewart, I., W. Olesik, J. Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 843-854.
 62. Todolí, J. L., Mermet, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochimica Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
 63. Raut, N. M., Huang, L. S., Lin, K. C., Aggarwal, S. K. Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 91-103.
 64. Cao, X. D., Yin, M., Wang, X. R. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 431-441.
 65. Krachler, M., Mohl, C., Emons, H., Shotyk, W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 844-851.
 66. Halicz, L., Segal, I., Yoffe, O. Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1579-1581.
 67. Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R., Grotti, M. Conversion of rare earth elements to molecular oxide ions in a dynamic reaction cell and consequences on their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1588-1597.
 68. Prohaska, T., Hann, S., Latkoczy, C., Stingeder, G. Determination of rare earth elements U and Th in environmental samples by inductively coupled plasma double focusing sectorfield mass spectrometry (ICP-SMS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1-8.
 69. Riondato, J., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R. Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 370 (2001) 544-552.

-
70. Neto, J. A. G., Silva, J. B. B., Rodrigues Neto, R., Curtius, A. J., Souza, I. G. Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares, *Química Nova* 21 (1998) 405-409.
 71. Yasnygina, T. A., Malykh, Y. M., Rasskazov, S. V., Primina, S. P., Zemskaya, T. I., Khlystov, O. M. The ICP-MS determination of rare earths and other metals in Baikal crude oil: Comparison with crude oils in Siberia and the Russian Far East, *Doklady Earth Sciences* 411 (2006) 1237-1240.
 72. Jain, J. C., Field, M. P., Neal, C. R., Ely, J. C., Sherrell, R. M. Determination of the REE in geological reference materials DTS-1 (dunite) and PCC-1 (Peridotite) by ultrasonic and microconcentric desolvating nebulisation ICP-MS, *Geostandards Newsletters* 24 (2000) 65-72.
 73. Montaser, A., Minnich, M. G., McLean, J. A., Liu, H. Sample introduction in ICPMS A. Montaser (Ed.) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 1998, pp. 83-264.
 74. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Viridian Publishing, 2003, 380 p.
 75. Herbert, C. G., Johnstone, R. A. W. Mass Spectrometry Basics, CRC Press, New York, 2002, 474 p.
 76. Canals, A., Gras, L., Contreras, H. Elimination of nitric acid interference in ICP-AES by using a cyclonic spray chamber/Nafion membrane-based desolvation system, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 219-226.
 77. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., Loos-Vollebregt, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 234-243.
 78. Leclercq, A., Nonell, A., Torro, J. L. T., Bresson, C., Vio, L., Vercouter, T., Chartier, F. Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part I. Theoretical considerations, *Analytica Chimica Acta* 885 (2015) 33-56.
 79. Agatemor, C., Beauchemin, D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 66-83.
 80. Grindlay, G., Mora, J., Loos-Vollebregt, M., Vanhaecke, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in

- inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 86 (2013) 42-49.
81. Mesko, M. F., Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal* 82 (2006) 183-188.
 82. Moraes, D. P., Pereira, J. S., Diehl, L. O., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Paniz, J. N., Knapp, G., Flores, E. M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 397 (2010) 563-570.
 83. ASTM, Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption, Book of Standards, 2010.
 84. Spectro Ciros CCD. software version 01/March 2003, *Spectro Analytical Instruments GmbH & Co. KG: Kleve, Germany*.
 85. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. 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* 64 (2009) 554-558.
 86. Grotti, M., Lagomarsino, C., Mermet, J. M. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 963-969.
 87. Joachim, N. ICP Emission Spectrometry, Alemanha, 2002, p.
 88. Duyck, C., Miekeley, N., Silveira, C. L. P., Szatmari, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1979-1990.
 89. Bentlin, F. R., Santos, C. M., Flores, E. M., Pozebon, D. Lanthanides determination in red wine using ultrasound assisted extraction, flow injection, aerosol desolvation and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 710 (2012) 33-39.
 90. Fraser, M. M., Beauchemin, D. Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental ions, *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1705-1731.

91. Dubuisson, C., Poussel, E., Todoli, J. L., Mermet, J. M. Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 593-600.
92. Anton Paar GmbH, Multiwave 300 Microwave Sample Preparation System, Software version v1.27-Synt, 2003.
93. Anderson, R. Sample pretreatment and separation, Joh Wiley & Sons, New York, 1998, 632 p.
94. Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F. . Decomposição de materiais orgânicos por combustão, F. J. Krug (Ed.) Métodos de Preparo de Amostras, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, Piracicaba, 2008, pp. 184-251.
95. Ming, Y., Bing, L. Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with dry ashing and microwave digestion¹, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1447-1454.
96. Chandrasekaran, S., Basak, T., Srinivasan, R. Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 48 (2013) 22-27.
97. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination, *Energy & Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
98. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., de Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. 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.
99. J. F. Griffiths, J. A. B. Flame and Combustion, 3 ed., 1995, 328 p.
100. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta* 83 (2010) 364-369.
101. Mello, P. A., Pereira, J. S., 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.

-
102. Cruz, S. M., Tirk, P., Dalla Nora, F. M., Schmidt, L., Wiltsche, H., Bizzi, C. A., Knapp, G., Flores, E. M. M. Feasibility of sulfur determination in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion using flame retardant, *Fuel* 160 (2015) 108-113.
 103. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
 104. Matusiewicz, H. Wet digestion methods, Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 193-233.