

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

Sindy Raquel Krzyzaniak

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM  
NANOTUBOS DE CARBONO POR ICP-OES E ICP-MS**

Santa Maria, RS

2016

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM  
NANOTUBOS DE CARBONO POR ICP-OES E ICP-MS**

---

**por**

**Sindy Raquel Krzyzaniak**

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

Santa Maria, RS, Brasil

2016

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

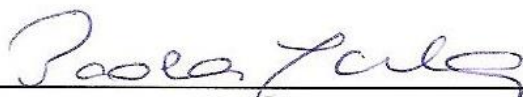
**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM NANOTUBOS DE  
CARBONO POR ICP-OES E ICP-MS**

Elaborada por

**Sindy Raquel Krzyzaniak**

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

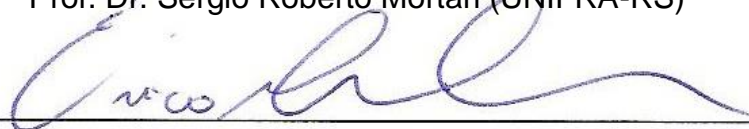
**COMISSÃO EXAMINADORA:**



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



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

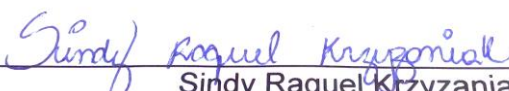


Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM-RS)

Santa Maria, 5 de março de 2016

## Declaração

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

  
Sindy Raquel Krzyzaniak

## AGRADECIMENTOS

---

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** 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)** pelo incentivo à pesquisa por meio da bolsa de mestrado.

À Prof. Dra. **Paola de Azevedo Mello**, pela orientação neste trabalho, pelo exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Aos membros do exame de qualificação Profs. Drs. **Juliano S. Barin** e **Rochele Sogari Picoloto**, pelas valiosas contribuições neste trabalho. Aos Profs. Drs. **Érico Marlon de Moraes Flores** e **Sergio Roberto Mortari** pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs, **Cezar Augusto Bizzi**, **Edson Irineu Muller**, **Fábio Andrei Duarte**, **Rodrigo Cordeiro Bolzan** e **Valderi Luiz Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como a amizade e convívio.

À **Alice P. Holkem** e à **Gabrielle D. Iop** pela amizade, disposição e colaboração direta durante toda a execução deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial ao **Gabriel T. Druzian**, **Lisarb O. Diehl**, **Letícia S. F. Pereira**, **Mariele S. Nascimento**, **Sandra M. Cruz**, **Morgana Doneda** e **Michele S. P. Enders**.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir** e **Valéria**, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

Em especial, agradeço a minha família que sempre me incentivou a estudar e deu suporte para que isso fosse possível, principalmente ao meu pai **Cesar** e a minha mãe **Roseli**.

## SUMÁRIO

---

|   |             |
|---|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....   | <i>ix</i>   |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....   | <i>xi</i>   |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....   | <i>xiv</i>  |
| <b>RESUMO</b> .....   | <i>xvi</i>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <i>xvii</i> |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>1</b>    |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | <b>3</b>    |
| <b>2.1 Nanotubos de carbono</b> .....   | <b>4</b>    |
| 2.1.1 Generalidades .....   | 4           |
| 2.1.2 Determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs.....  | 7           |
| <b>2.2 Métodos de decomposição</b> .....  | <b>10</b>   |
| 2.2.1 Decomposição por via úmida .....  | 10          |
| 2.2.1.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas ....                                | 12          |
| 2.2.2 Métodos de combustão .....  | 13          |
| 2.2.3 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC) .....  | 14          |
| <b>2.3 Determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs por ICP-OES e ICP-MS após decomposição</b> ..... | <b>15</b>   |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | <b>22</b>   |
| <b>3.1 Instrumentação</b> .....   | <b>23</b>   |
| <b>3.2 Reagentes</b> .....  | <b>28</b>   |
| <b>3.3 Amostras</b> .....   | <b>29</b>   |
| <b>3.4 Procedimentos de descontaminação</b> .....   | <b>30</b>   |
| <b>3.5 Procedimentos de decomposição</b> .....  | <b>30</b>   |
| 3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MAWD).....        | 30          |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| 3.5.2       | Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC)..... | 31        |
| 3.5.3       | Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) .....   | 32        |
| <b>3.6</b>  | <b>Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MAWD.....</b>                                      | <b>34</b> |
| <b>3.7</b>  | <b>Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MAWD-SRC .....</b>                                 | <b>35</b> |
| 3.7.1       | Avaliação da massa de amostra.....  | 35        |
| 3.7.2       | Avaliação da solução de decomposição.....   | 35        |
| 3.7.3       | Avaliação do tempo do programa de irradiação .....  | 35        |
| <b>3.8</b>  | <b>Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MIC.....</b>                                       | <b>36</b> |
| 3.8.1       | Avaliação da massa máxima de amostra .....  | 36        |
| 3.8.2       | Avaliação da solução absorvedora.....   | 36        |
| 3.8.3       | Avaliação do intervalo de tempo do programa de irradiação.....  | 36        |
| <b>3.9</b>  | <b>Determinação do teor de carbono e acidez residual .....</b>  | <b>37</b> |
| <b>3.10</b> | <b>Resumo dos procedimentos experimentais .....</b>   | <b>37</b> |
| <b>4</b>    | <b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>   | <b>39</b> |
| <b>4.1</b>  | <b>Avaliação de parâmetros relacionados aos métodos de decomposição ..</b>                              | <b>40</b> |
| 4.1.1       | Avaliação de parâmetros do método de MAWD.....  | 40        |
| <b>4.2</b>  | <b>Avaliação de parâmetros do método de MAWD-SRC.....</b>   | <b>43</b> |
| 4.2.1       | Avaliação da temperatura limite do programa de irradiação .....   | 43        |
| 4.2.2       | Avaliação da massa de amostra.....  | 44        |
| 4.2.3       | Avaliação do tempo do programa de irradiação .....  | 46        |
| 4.2.4       | Avaliação da solução de decomposição.....   | 52        |
| 4.2.5       | Avaliação da exatidão .....   | 55        |
| <b>4.3</b>  | <b>Avaliação de parâmetros do método da MIC.....</b>  | <b>57</b> |
| 4.3.1       | Determinação da massa máxima de amostra .....   | 58        |
| 4.3.2       | Avaliação da solução absorvedora.....   | 59        |
| 4.3.3       | Avaliação do tempo de refluxo .....   | 64        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.3.4 Avaliação dos parâmetros experimentais.....                             | 66        |
| 4.3.5 Avaliação da exatidão .....   | 69        |
| <b>4.4 Comparação dos métodos avaliados para a decomposição de CNTs .....</b> | <b>71</b> |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                     | <b>78</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Representação das possíveis estruturas de CNTs. Em a) para um SWCNT, b) para um MWCNT e c) para um DWCNT. Adaptado de Zarbin <i>et al.</i> <sup>26,27</sup> .....  | 4  |
| <b>Figura 2.</b>  | Sistema utilizado no processo de síntese de CNTs empregando a CCVD. Adaptado de Shah. <sup>29</sup> .....  | 5  |
| <b>Figura 3.</b>  | a) Forno de micro-ondas (Multiwave 3000 <sup>®</sup> , Anton Paar) e b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição por MAWD e por MIC. ....  | 23 |
| <b>Figura 4.</b>  | a) Forno de micro-ondas baseado na tecnologia da câmara única de reação (UltraWAVE <sup>®</sup> , Milestone) e b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição por MAWD-SRC. ....  | 24 |
| <b>Figura 5.</b>  | Suporte de quartzo utilizado para MIC. ....  | 32 |
| <b>Figura 6.</b>  | Comprimido de CNT na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.....   | 33 |
| <b>Figura 7.</b>  | Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados. ....  | 38 |
| <b>Figura 8.</b>  | Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD, utilizando a) 125 mg, b) 150 mg, c) 160 mg e d) 175 mg de CNT-1 (6 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....   | 41 |
| <b>Figura 9.</b>  | Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC com temperaturas limites de a) 220 °C, b) 250 °C e c) 270 °C (25 mg de CNT-1, 6 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....   | 44 |
| <b>Figura 10.</b> | Aspecto dos digeridos finais obtidos após a decomposição por MAWD-SRC, usando a) 225 mg, b) 250 mg, c) 275 mg e d) 300 mg de CNT-1 (6 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....  | 45 |
| <b>Figura 11.</b> | Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC, utilizando tempos de a) 5 min, b) 15 min, c) 25 min, d) 30 min, e) 35 min e f) 45 min na etapa <i>iv</i> do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )..... | 47 |

- Figura 12.** Acidez residual nos digeridos finais obtidos após MAWD-SRC, utilizando diferentes tempos na etapa “iv” do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). .... 47
- Figura 13.** Resultados obtidos para Al, Ca, Co, Cr, Fe, La, Mo e Ni para o CNT-1 empregando a MAWD-SRC, utilizando tempos de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min na etapa iv do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). ..... 49
- Figura 14.** Resultados obtidos para As, Mg, Mn, Pb, V e Zn para o CNT-1 empregando a MAWD-SRC, utilizando tempos de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min na etapa iv do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). ..... 50
- Figura 15.** Perfil do programa de decomposição empregando a MAWD-SRC (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). .... 52
- Figura 16.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC, utilizando a) 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e c) 6 mL de HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução de decomposição (275 mg de CNT-1). ..... 54
- Figura 17.** Pressão máxima (barras) e aumento de pressão (linhas) observadas em função da massa de CNT utilizada na decomposição por MIC (n=2). \*Decomposição incompleta..... 58
- Figura 18.** Resultados obtidos para Al, Ca, Co, Cr, Fe, La, Mo e Ni para o CNT-2 após a MIC utilizando diferentes soluções absorvedoras (500 mg de CNT-2, 6 mL de solução absorvedora, 15 min de refluxo, n=3). ..... 62
- Figura 19.** Resultados obtidos para As, Mg, Mn, Pb, V e Zn para o CNT-2 após a MIC, utilizando diferentes soluções absorvedoras (500 mg de CNT-2, 6 mL de solução absorvedora, 15 min de refluxo, n=3). ..... 63
- Figura 20.** Influência da massa de CNT-2 nos resultados para Al, Fe, Cr e Mg (HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 como solução absorvedora, 15 min de refluxo, n=3). ..... 67

**LISTA DE TABELAS**

---

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Tabela 1.</b>  | Métodos de análise direta para a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs. ....  | 8  |
| <b>Tabela 2.</b>  | Métodos de preparo de amostras de CNTs para a determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.....   | 17 |
| <b>Tabela 3.</b>  | Condições operacionais para a determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e por ICP-MS.....   | 25 |
| <b>Tabela 4.</b>  | Radionuclídeos determinados e energia aplicada para a NAA.....  | 26 |
| <b>Tabela 5.</b>  | Programa de aquecimento utilizado para a determinação de contaminantes inorgânicos em amostras de CNTs empregando a DSS-HR-CS-GF AAS. ....  | 27 |
| <b>Tabela 6.</b>  | Características dos CNTs utilizados neste estudo.* .....  | 29 |
| <b>Tabela 7.</b>  | Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD. ....   | 31 |
| <b>Tabela 8.</b>  | Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC. ....   | 31 |
| <b>Tabela 9.</b>  | Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MIC.....   | 33 |
| <b>Tabela 10.</b> | Resultados obtidos por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> para contaminantes inorgânicos no CNT-1 utilizando a MAWD e massas de 25 e 160 mg de CNT (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). .... | 42 |
| <b>Tabela 11.</b> | Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC com temperaturas finais de 220, 250 ou 270 °C.....  | 43 |
| <b>Tabela 12.</b> | Avaliação do tempo do programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC .....   | 46 |

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Tabela 13.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-1 após MAWD-SRC, utilizando diferentes soluções de decomposição (determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). .....   | 53 |
| <b>Tabela 14.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-1 usando MAWD-SRC e MAWD seguida de determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , NAA e DSS-HR-CS-GF AAS (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n $\geq$ 3). .....   | 55 |
| <b>Tabela 15.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CRM de SWCNT após decomposição empregando a MAWD-SRC (determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , média $\pm$ desvio padrão, n=2). .....  | 56 |
| <b>Tabela 16.</b> | Comparação entre os resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs após MAWD e MIC (determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). .....  | 60 |
| <b>Tabela 17.</b> | Resultados obtidos por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> para contaminantes inorgânicos no CNT-2, utilizando uma mistura de HNO <sub>3</sub> +HCl na proporção 3+1 e tempos de 5, 10 ou 15 min de refluxo (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). .....                                     | 65 |
| <b>Tabela 18.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs utilizando 100 ou 500 mg de CNT-2, e mistura ácida de HNO <sub>3</sub> +HCl como solução absorvedora para decomposição por MIC (determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). ..... | 68 |
| <b>Tabela 19.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-2 usando MIC e MAWD seguida da determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> e por DSS-HR-CS- GF AAS (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n $\geq$ 3). .....   | 70 |
| <b>Tabela 20.</b> | Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs empregando MAWD, MAWD-SRC e MIC (determinação por ICP-OES <sup>a</sup> e ICP-MS <sup>b</sup> , valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão, n=3). .....  | 72 |

**Tabela 21.** Resumo dos parâmetros dos métodos de decomposição para CNTs avaliados neste trabalho: MAWD, MAWD-SRC e MIC..... 74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

**CCVD**, deposição química de vapor catalisada, do inglês, *catalytic chemical vapor deposition*

**CNT**, nanotubo de carbono, do inglês, *carbon nanotube*

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

**CVD**, deposição química na fase de vapor, do inglês, *chemical vapor deposition*

**DSS-ET AAS**, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e amostragem direta de sólidos, do inglês, *electrothermal atomic absorption spectrometry with direct solid sampling*

**DSS-HR-CS-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta de sólidos, do inglês, *high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling*

**DWCNT**, nanotubo de carbono de parede dupla, do inglês, *double-wall carbon nanotube*

**ET AAS**, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês, *electrothermal atomic absorption spectrometry*

**HPA**, sistema de decomposição em alta temperatura e pressão, do inglês, *high pressure asher*

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

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

**LOD**, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*

**LOQ**, limite de quantificação, do inglês, *limit of quantification*

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

**MAWD-SRC**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação, do inglês, *microwave-assisted wet digestion using single reaction chamber*

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

**MWCNT**, nanotubo de carbono de parede múltipla, do inglês, *multi-wall carbon nanotube*

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

**PFA**, perfluoralcoxi

**PTFE**, politetrafluoretileno

**RSDs**, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*

**SWCNT**, nanotubo de carbono de parede simples, do inglês, *single-wall carbon nanotube*

## RESUMO

---

Neste trabalho, métodos de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC) e de combustão-iniciada por micro-ondas (MIC) foram investigados para a decomposição de nanotubos de carbono (CNTs) e posterior determinação de contaminantes inorgânicos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Inicialmente, os CNTs foram decompostos por decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e os resultados obtidos empregando este método foram considerados como valores de referência. Na avaliação do método por MAWD-SRC foram avaliadas a temperatura de irradiação (220 a 270 °C), a massa de CNT (25 a 300 mg) e a composição da solução de decomposição (HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Recuperações quantitativas foram obtidas para Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn, utilizando 275 mg de CNT, 6 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% como solução de decomposição, com um programa de irradiação de 65 min. Utilizando as condições otimizadas, os resultados obtidos após decomposição dos CNTs por MAWD-SRC não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com aqueles obtidos empregando o método de referência (MAWD). A exatidão do método de MAWD-SRC também foi avaliada para alguns elementos utilizando a análise por ativação neutrônica (NAA) e a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta de sólidos (DSS-HR-CS-GF AAS) e não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos. Além disso, os resultados obtidos para o material de referência certificado (CRM) de SWCNT não apresentaram diferença em relação aos valores certificados. Na avaliação da MIC, foram avaliados parâmetros como a massa de CNT (25 a 500 mg), a concentração da solução absorvedora (1, 4, 7 e 14,4 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>), a mistura de ácidos (HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 e 1+1) e o tempo de refluxo (5 a 15 min). Para a recuperação quantitativa de todos os analitos empregando a MIC, foram necessários 15 min de refluxo utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1) como solução absorvedora e decomposição de até 100 mg de CNT. Os resultados obtidos utilizando as condições otimizadas, não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com os resultados obtidos pelo método de referência (MAWD) e por DSS-HR-CS-GF AAS.



## ABSTRACT

---

In this work, microwave-assisted wet digestion using the single reaction chamber (MAWD-SRC) and microwave-induced combustion (MIC) methods were investigated for the decomposition of carbon nanotubes (CNTs) and further determination of inorganic contaminants by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Initially, the CNTs were decomposed by microwave-assisted wet digestion (MAWD) and the results obtained were considered as reference values. Parameters investigated for MAWD-SRC were the irradiation temperature (220 to 270 °C), the mass of CNT (25 to 300 mg) and the composition of digestion mixture (HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Quantitative recoveries were obtained for Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V and Zn, using 275 mg of CNT, 6 mL of 14.4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and 0.5 mL of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with an irradiation program of 65 min. Using the optimized conditions, the results obtained after the decomposition of CNTs by MAWD-SRC, presented no statistical difference when compared with those obtained using the reference method (MAWD). The accuracy of MAWD-SRC method was also evaluated through the determination of some elements by neutron activation analysis (NAA) and also by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling (DSS-HR-CS-GF AAS) and no statistical difference between the results were observed. In addition, the results obtained for a certified reference material (CRM) of SWCNT presented no difference in relation to the certified values. Parameters of MIC method, such as the mass of CNT (25 to 500 mg), the concentration of absorbing solutions (1, 4, 7 e 14.4 mol L<sup>-1</sup> of HNO<sub>3</sub>), the acid mixture (HNO<sub>3</sub>+HCl in proportion 3+1 and 1+1) and the reflux time (5 to 15 min) were optimized. For quantitative recoveries of all analytes using MIC, 15 min of reflux using the acid mixture of HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1) and decomposition of up to 100 mg of CNT were necessary. Using the optimized conditions, no statistical difference was observed between the results obtained by reference method (MAWD) and by DSS-HR-CS-GF AAS.

# 1 INTRODUÇÃO

---

Atualmente, novos materiais têm sido desenvolvidos e utilizados nos mais diversos campos da indústria, especialmente na nanotecnologia. Nesse contexto, nanotubos de carbono (CNTs), descobertos em 1991 por Iijima<sup>1</sup>, representam uma importante classe de nanoestruturas, com várias aplicações em função de suas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. Dentre as aplicações dos CNTs, pode-se citar o desenvolvimento de materiais para aplicações industriais e equipamentos eletrônicos, a utilização na medicina e na biotecnologia, bem como aplicações em química analítica.<sup>2,3</sup>

Os CNTs podem ser descritos como um tipo de estrutura similar à grafite, baseada em anéis hexagonais de átomos de carbono, organizados na forma de tubos em nanoescala (diâmetro variando de pouca dezenas até 100 nanômetros).<sup>4</sup> Durante os processos de síntese de CNTs, geralmente por deposição química na fase de vapor, descarga em arco elétrico, ou ablação por laser, são utilizados catalisadores metálicos, normalmente contendo níquel, cobalto, ferro, ou lantânio, ou suas combinações.<sup>4-6</sup> Desta forma, as impurezas em CNTs incluem aquelas presentes na composição dos catalisadores e sub-produtos da reação, como carbono amorfo e grafitizado, além de outros eventuais contaminantes que possam ser inseridos pelos materiais e reagentes utilizados.<sup>7,8</sup>

Em geral, após o processo de síntese, os CNTs são submetidos a uma etapa de purificação. Normalmente o método mais utilizado consiste em uma lavagem com HNO<sub>3</sub> por 36 h a 80 °C.<sup>7,9</sup> Mesmo após este procedimento, alguns metais podem permanecer presentes em níveis de concentração relativamente elevados, uma vez que podem estar presos à superfície ou quimicamente ligados à estrutura do CNT.<sup>10</sup> Entretanto, a presença de impurezas nestes materiais pode alterar significativamente suas propriedades e, desta forma, comprometer as características do material sintetizado.<sup>4,11</sup> Apesar disso, a pureza informada para CNTs por seus fabricantes comumente inclui apenas a pureza em termos da quantidade de CNT em relação a outros compostos de carbono (p.ex., carbono amorfo).

Nos últimos anos, os CNTs vêm sendo crescentemente investigados para uso em medicina e áreas relacionadas. Sob esse aspecto, a toxicidade por inalação e riscos de exposição vem sendo também discutidos.<sup>12-16</sup> Estudos desenvolvidos por

Lam *et al.*<sup>17</sup> e Kagan *et al.*<sup>18</sup> avaliaram *in vivo* o efeito causado pela exposição por via respiratória de ratos expostos a SWCNTs contendo em sua estrutura contaminantes como Al, Co, Cu, Mo, Ni, Y, Zn. Como resultado, foram observadas inflamações no pulmão e perda de peso corporal.<sup>17,18</sup> Em outro estudo desenvolvido por Pulskamp *et al.*<sup>19</sup>, através de ensaios *in vitro* foi observado que, dentre alguns metais presentes em CNTs, Fe e Ni foram particularmente efetivos como catalisadores no estresse oxidativo das células, tecidos e biofluidos.<sup>19</sup>

Considerando a vasta área de aplicação dos CNTs, o conhecimento dos níveis de contaminantes tem sido visto como um fator preponderante para assegurar sua qualidade final e desempenho. Entretanto, a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs pode ser considerada um desafio analítico, uma vez que estes materiais apresentam características particulares e elevada inércia química, que tornam difícil a sua adequabilidade aos métodos convencionais. Outra dificuldade reside na baixa disponibilidade de materiais de referência certificados (CRM). Além disso, a ausência de métodos de referência empregados para a avaliação de métodos em desenvolvimento, torna ainda mais difícil a proposta de novos métodos.

Nesse sentido, somente alguns poucos trabalhos relacionados ao tema têm sido encontrados na literatura. Dentre os métodos de decomposição de CNTs disponíveis, destacam-se a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), a decomposição em tubo de Carius e a decomposição por via seca.<sup>10,20-24</sup> No entanto, a maioria dos autores ressalta a dificuldade de decomposição, indispensável à maior parte das técnicas espectrométricas operando no modo convencional. Dentre as técnicas espectrométricas, a maior parte dos trabalhos propõe a determinação de contaminantes inorgânicos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).<sup>10,20-23</sup>

Tendo em vista a dificuldade de decomposição de CNTs para posterior determinação de contaminantes inorgânicos, aliada à carência de métodos analíticos para o controle de qualidade destes materiais, em conjunto com a importância do conhecimento do teor de contaminantes para fins industriais, tecnológicos e toxicológicos, no presente trabalho é feita a avaliação de métodos de preparo de amostras para a decomposição de CNTs, para a posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

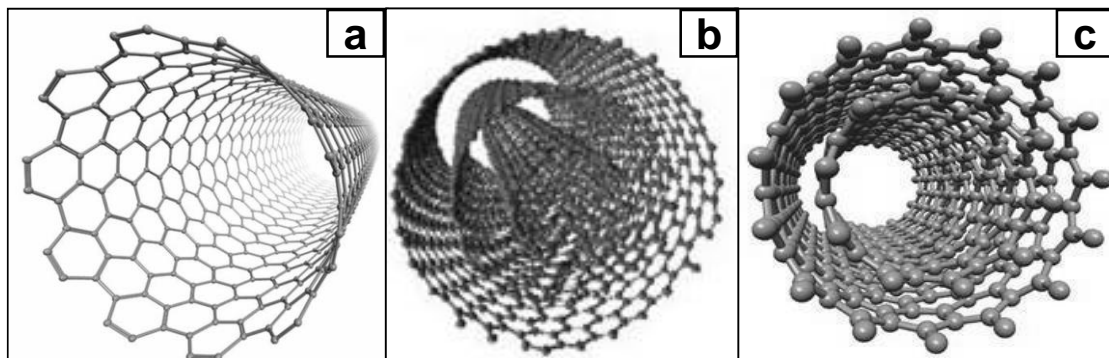
---

*Esta revisão bibliográfica está dividida em três partes principais. Na primeira, serão abordados alguns aspectos gerais sobre nanotubos de carbono (CNTs), suas propriedades físico-químicas, processos de fabricação e aplicações. Na segunda e terceira partes, serão apresentados alguns métodos de preparo de amostra, com destaque para os utilizados neste trabalho, bem como as técnicas empregadas para a determinação de contaminantes inorgânicos.*

## 2.1 Nanotubos de carbono

### 2.1.1 Generalidades

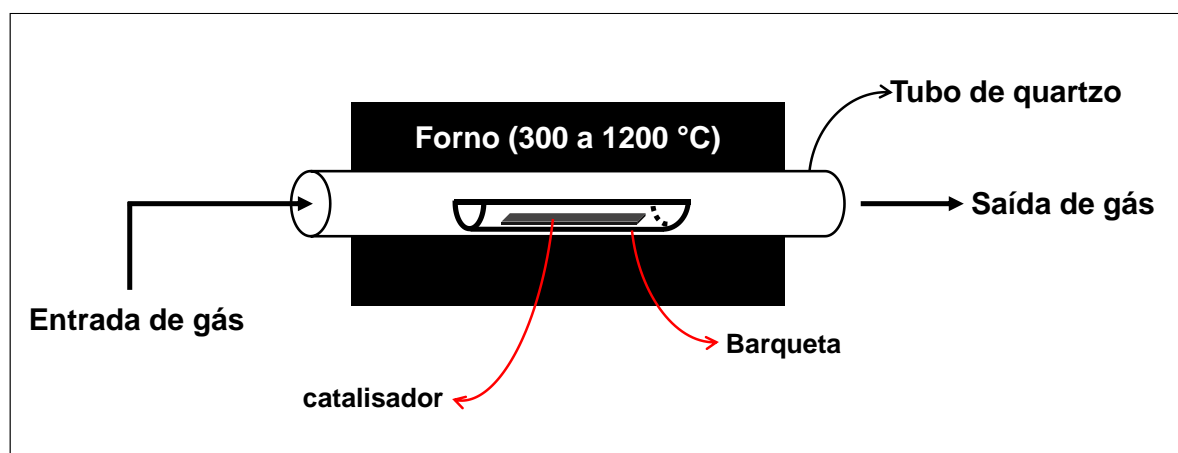
Materiais baseados em carbono podem ser obtidos de diferentes formas, tais como fulerenos ( $C_{60}$ ), diamante, grafite, nanotubos de carbono (CNTs), nanodiamantes, nanofibras de carbono, grafeno, entre outros. A partir da descoberta dos CNTs<sup>1</sup>, esta nova classe de materiais tornou-se disponível, exibindo propriedades químicas, mecânicas e eletrônicas peculiares às diversas áreas da ciência e tecnologia. Os CNTs consistem, basicamente, de folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica, com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. Esse nanomaterial pode ser definido como CNT de parede simples (do inglês, *single-wall carbon nanotube*, SWCNT) e, caso tubos de grafeno adicionais estejam organizados em torno da estrutura do SWCNT, tem-se um CNT de parede múltipla (do inglês, *multi-wall carbon nanotube*, MWCNT).<sup>4,6</sup> Um tipo especial de MWCNT é o CNT de parede dupla (do inglês, *double-wall carbon nanotube*, DWCNT).<sup>25</sup> A Figura 1 representa as três estruturas.



**Figura 1.** Representação das possíveis estruturas de CNTs. Em a) para um SWCNT, b) para um MWCNT e c) para um DWCNT. Adaptado de Zarbin *et al.*<sup>26,27</sup>

Desde a descoberta dos CNTs, diversos processos de síntese têm sido empregados, sendo que os mais utilizados são a *i*) descarga em arco elétrico, *ii*) ablação por laser e *iii*) deposição química de vapor catalisada (CCVD). Dentre estes, a CCVD é o processo mais empregado, sendo o único que utiliza catalisadores e apresenta maior potencial para produção em grande escala.<sup>28,29</sup> Basicamente, este método envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás

precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto (metano, eteno ou acetileno), na presença de um catalisador metálico, em atmosfera inerte. Este processo ocorre pelo aquecimento do catalisador até uma determinada temperatura (300 a 1200 °C) em um tubo pelo qual passa uma corrente de gás, contendo um ou mais precursores de carbono para o crescimento dos CNTs, conforme mostrado na Figura 2. Após a síntese, o sistema é resfriado à temperatura ambiente. As principais variáveis de controle deste processo são o material utilizado como catalisador, a fonte de carbono e a temperatura do forno.<sup>29</sup>



**Figura 2.** Sistema utilizado no processo de síntese de CNTs empregando a CCVD. Adaptado de Shah.<sup>29</sup>

As impurezas em CNTs incluem aquelas presentes na composição dos suportes dos catalisadores, os próprios catalisadores e os possíveis sub-produtos da reação, tais como carbono amorfo e grafitizado, que podem representar uma porção significativa do produto final.<sup>7,8</sup> Assim, os CNTs obtidos são propensos à contaminação, o que pode causar alterações consideráveis nas características esperadas e, principalmente, nas propriedades físico-químicas do material sintetizado.

A fim de superar os problemas relacionados à contaminação por impurezas metálicas no produto final, estes são normalmente submetidos a uma etapa final de processamento.<sup>30</sup> Para isso, métodos físicos e químicos são empregados para garantir a qualidade e pureza do produto final.<sup>31</sup> Normalmente, os CNTs são tratados em uma etapa de purificação, sendo utilizados para isso, reagentes oxidantes como o HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>, ou suas combinações.<sup>32,33</sup> Durante a etapa de purificação,

as impurezas adsorvidas na superfície dos CNTs são extraídas pela solução e removidas da matriz. Contudo, mesmo assim, alguns metais podem permanecer presentes em níveis de concentração relativamente elevados, uma vez que podem estar presos (encapsulados) no interior da estrutura do nanotubo.<sup>7</sup> Adicionalmente, é importante ressaltar que metais e halogênios podem ser inseridos em CNTs com o objetivo de alterar certas propriedades físicas e químicas destes materiais e, nestes casos, não são considerados como impurezas.<sup>25</sup> Nesse sentido, muitos processos de funcionalização dos CNTs têm sido desenvolvidos como uma forma de explorar o potencial dos CNTs na nanotecnologia, como por exemplo, a inserção de grupos químicos como o COOH, que facilita a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas e com outros grupos químicos, de fármacos ou moléculas tóxicas.<sup>25</sup>

Considerando os problemas que a presença de impurezas pode causar em CNTs do ponto de vista tecnológico e industrial, que em alguns casos pode até comprometer suas aplicações, é necessário que se estabeleçam métodos para a determinação de impurezas nesses materiais. Do ponto de vista industrial, a pureza informada pelos fabricantes inclui apenas o teor de nanomaterial em relação a carbono amorfo, mas não inclui impurezas elementares, nem mesmo os contaminantes inorgânicos. É importante salientar, também, que estes materiais e seus correlatos vem sendo crescentemente investigados para uso em medicina e áreas relacionadas, mesmo sem esse controle. O conhecimento dos níveis de contaminantes tem sido considerado um fator preponderante para assegurar a qualidade final e desempenho dos CNTs em diferentes aplicações, exigindo dessa forma, o uso de um método analítico adequado para a determinação de impurezas nesse tipo de material. Entretanto, a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs tem sido considerada um desafio analítico, uma vez que estes materiais apresentam características particulares que tornam difícil a sua análise empregando métodos convencionais.

### 2.1.2 Determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs

Para a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs, a maior parte dos trabalhos publicados propõe o uso de técnicas espectrométricas, dentre elas a GF AAS, a ICP-OES e a ICP-MS.<sup>9,10,20-24</sup> Tais técnicas requerem, convencionalmente, uma etapa prévia de decomposição. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de métodos de decomposição eficientes para CNTs, o que é difícil em função de sua elevada estabilidade química e resistência à oxidação por ácidos concentrados, mesmo sob elevada temperatura e pressão.<sup>9,10,23</sup>

Sob esse aspecto, a literatura traz alguns poucos trabalhos devotados à decomposição de CNTs. A análise dos CNTs requer que a amostra seja solubilizada e que sua matriz seja decomposta, deixando os analitos em solução aquosa, ou levemente ácida. A maior parte dos trabalhos, contudo, ressalta a dificuldade de decomposição. Dentre os métodos de preparo, destacam-se a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, a decomposição em tubo de Carius e a decomposição por via seca (*dry ashing*).

Alguns trabalhos têm sido propostos para contornar as dificuldades na etapa de decomposição, principalmente empregando a análise por ativação neutrônica (NAA)<sup>20,30</sup> e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos (DSS-GF AAS).<sup>22,34</sup> Tais métodos permitem a determinação de elementos majoritários e em baixas concentrações, de modo rápido e simples, evitando a etapa de decomposição, com redução no consumo de reagentes e minimização dos resíduos gerados. Na Tabela 1 estão resumidas as características dos trabalhos que empregam tais métodos para a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs.



**Tabela 1.** Métodos de análise direta para a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs.

| Amostra        | Analitos   | Técnica             | Comentários   | Referência |
|----------------|--|---------------------|---|------------|
| MWCNT          | Ni e La  | NAA                 | Tempo de irradiação de 8 h  | 10         |
| SWCNT<br>MWCNT | Co, Cr, Cu, Fe, Mn,<br>Mo, Ni e Zn   | NAA                 | 20 mg de amostra, irradiadas por 8 h  | 23         |
| SWCNT<br>MWCNT | Co, Cr, Cu, Fe, Mo,<br>Ni, e Zn  | NAA                 | Até 25 mg de amostra, irradiadas por 10 h. Para a obtenção dos resultados, foi monitorado o decaimento por 1 mês. Foi observada interferência espectral devido à elevada concentração de Co na amostra de SWCNT | 21         |
| SWCNT<br>MWCNT | Al, Ar, As, Au, Ba,<br>Br, Cd, Cl, Co, Cr,<br>Cu, Fe, Ga, I, Ir, K,<br>La, Mg, Mn, Na, Ni,<br>Pt, Sb, Ta, Ti, V, W e<br>Zn | NAA                 | Até 50 mg de amostra  | 30         |
| SWCNT          | Ba, Ce, Dy, Eu, Gd,<br>La, Sm, Th e W  | NAA                 | Até 40 mg de amostra  | 20         |
| SWCNT<br>MWCNT | Al, Cd, Co, Cr, Cu,<br>Mg, Mn e Pb   | DSS-GF AAS          | Até 7 mg de amostra colocado na plataforma. Foi possível a calibração com solução aquosa e não foi necessário o uso de modificador químico  | 22         |
| SWCNT          | Co, Fe, Ni e Pb  | DSS-HR-CS-GF<br>AAS | Até 0,1 a 0,5 mg de amostra colocados na plataforma. Possibilidade da determinação simultânea de todos os analitos  | 34         |

Foi possível observar que, dentre as técnicas que utilizam a análise direta de sólidos, a maior parte dos trabalhos emprega a NAA para a avaliação da exatidão.<sup>10,21,23</sup> A NAA se destaca com relação às demais técnicas devido à sensibilidade e minimização de interferências causadas pela matriz, bem como o fato de ser uma técnica não destrutiva e que não requer calibração.<sup>35</sup> Entretanto, o uso da NAA é menos difundido entre os laboratórios, em algumas situações necessita tempo elevado de aquisição e requer o emprego de um reator nuclear.

Com relação às demais técnicas de análise direta, o emprego da DSS-GF AAS e da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta de sólidos (DSS-HR-CS-GF AAS) têm sido empregados. Mello *et al.*<sup>22</sup> propuseram a determinação de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn e Pb em SWCNT e MWCNT empregando a DSS-GF AAS. Dentre as vantagens obtidas, destacam-se a possibilidade da calibração com o uso de solução de referência e ao uso de até 7 mg de amostra. Cabe destacar, ainda, que os autores compararam os resultados obtidos com os obtidos por NAA, não sendo observada diferença estatística para todos os analitos. No entanto, apesar dos resultados promissores com o uso desta técnica, os autores apresentaram como limitação a capacidade monoelementar da análise.<sup>22</sup>

Recentemente, Resano *et al.*<sup>34</sup> propuseram a determinação simultânea de Co, Fe, Ni e Pb em SWCNT empregando a DSS-HR-CS-GF AAS, com determinação simultânea de todos os analitos, através do monitoramento da região entre 283,168 nm e 283,481 nm. Cabe destacar que a determinação simultânea destes elementos foi possível em vista da diferença dos níveis de concentração com que estes estão normalmente presentes nos CNTs. O Pb, por ser considerado um contaminante inorgânico, encontra-se em níveis de  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que, Co, Fe e Ni encontram-se em níveis de  $\text{mg g}^{-1}$ . Dessa forma, utilizaram a linha principal para Pb, enquanto que, para os demais elementos, foram utilizadas linhas secundárias. Quanto à calibração, foi possível a utilização de soluções de referência aquosas, sendo necessária a utilização de Pd como modificador químico. Apesar desta técnica apresentar a vantagem da capacidade simultânea da análise para elementos na mesma janela espectral, tem-se como desvantagem o uso de massas de amostra relativamente baixas (0,1 a 0,5 mg), resultando em valores com RSDs elevados.

## 2.2 Métodos de decomposição

Com exceção das técnicas que empregam a análise direta de sólidos, a maioria das técnicas analíticas utilizadas requer que o analito esteja em solução, o que faz com que um procedimento prévio de preparo da amostra seja necessário. Nesse sentido, alguns métodos de preparo de amostra têm sido empregados para a decomposição de CNTs. Entretanto, dificuldades na etapa de decomposição têm sido relatadas para estes materiais por vários autores, uma vez que estes apresentam elevada inércia química.<sup>9,36</sup>

Considerando a diversidade de matrizes, é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra cada vez mais eficazes e adequados para cada tipo de amostra. De maneira geral, a escolha do método de decomposição depende da natureza da amostra, do analito, bem como de sua concentração, da técnica de determinação e, finalmente, da precisão e exatidão desejadas.<sup>37</sup> Os métodos de preparo podem ser classificados como proposto por Knapp<sup>38</sup> em: decomposição por via úmida, combustão, fusão e piroidrólise. A seguir, serão discutidos brevemente os métodos de decomposição com potencial aplicação para CNTs.

### 2.2.1 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é comumente empregada com ácidos concentrados e sob aquecimento. A maioria dos métodos de decomposição por via úmida envolve a utilização de ácido nítrico como oxidante da matéria orgânica ou da combinação deste com outros reagentes, tais como com ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou peróxido de hidrogênio.<sup>39</sup> A decomposição pode ser feita em sistemas abertos ou fechados, usando aquecimento convencional ou radiação micro-ondas.

A decomposição em sistema aberto é o método para a decomposição da matéria orgânica e inorgânica mais difundido entre os laboratórios. É um método barato, que possibilita a utilização de massas de amostra relativamente altas, de 1 a 20 g, dependendo da matriz. No entanto, tendo em vista que o sistema opera à temperatura ambiente, a escolha do ácido deve levar em consideração a sua temperatura de ebulição. No caso do ácido nítrico, a temperatura não deve exceder 122 °C, o que é insuficiente para a decomposição de algumas amostras de matriz mais complexa, que exigem temperaturas elevadas para a decomposição.

Assim, para o aumento da temperatura de ebulição e aumento da eficiência de decomposição, normalmente, uma mistura contendo  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (temperatura de ebulição de  $339\text{ }^\circ\text{C}$ ) é frequentemente utilizada. Apesar deste método apresentar algumas vantagens, tais como maior frequência analítica e o uso de equipamentos e materiais relativamente mais baratos, devem ser consideradas algumas desvantagens, tais como a eficiência de decomposição limitado e/ou risco de perdas dos analitos por volatilização e/ou contaminação.<sup>39,40</sup>

Para contornar essas limitações, atualmente, a decomposição em sistemas fechados tem sido preferencialmente utilizada. Os sistemas fechados oferecem a vantagem de operação isolada da atmosfera do laboratório, o que diminui os riscos de contaminação e perdas por volatilização. A eficiência de decomposição da amostra é assegurada pela ação dos ácidos, o qual é realizado sob pressões superiores à atmosférica, o que aumenta o ponto de ebulição dos ácidos inorgânicos, aumentando consequentemente a eficiência de decomposição. Sistemas comerciais para a decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional estão disponíveis comercialmente, dentre eles, a bomba Parr (Parr Instrument Company, EUA) e o sistema Berghof (Berghof Laborprodukte GmbH, Alemanha). Normalmente para a decomposição empregando tais sistemas, são utilizados frascos de decomposição de politetrafluoretileno (PTFE) ou seus derivados.<sup>39</sup> No entanto, em temperaturas acima de  $200$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , danos aos frascos são observados, prejudicando a decomposição de amostras de matriz mais complexa.

A introdução de um sistema para decomposição em alta pressão e temperatura (*high pressure asher*, HPA) desenvolvido por Knapp<sup>41</sup> possibilita a decomposição de materiais extremamente resistentes, tais como a grafite, fibras de carbono e óleos minerais. Nesse sistema, a decomposição sob alta pressão é conduzida no interior de um frasco de quartzo, em temperaturas da ordem de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de cerca de  $130\text{ bar}$ . As pressões de vapor do ácido e dos gases provenientes da decomposição da matéria orgânica são equilibradas por uma pressão externa de  $\text{N}_2$ .<sup>41</sup> Apesar da elevada eficiência relatada para diversas amostras de matriz complexa, o sistema HPA não foi aplicado ainda para CNTs. Quando a decomposição por via úmida foi empregada para este tipo de matriz, foram utilizados sistemas fechados, sob elevada temperatura e pressão conforme será descrito no *item 2.3*.

### 2.2.1.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

A decomposição em sistemas fechados sob radiação micro-ondas vem sendo utilizada como uma alternativa ao aquecimento convencional. O processo de decomposição utilizando aquecimento com micro-ondas é acelerado em relação aos sistemas com aquecimento convencional, uma vez que a transferência de calor é favorecida.<sup>39</sup>

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas compreendidas no espectro entre as ondas de rádio e infravermelho e possuem frequência na faixa de 300 MHz a 300 GHz e comprimento de onda de 0,1 a 100 cm, sendo a frequência de 2450 MHz a mais comumente utilizada em equipamentos domésticos.<sup>42</sup> A principal diferença entre o aquecimento convencional e o aquecimento por radiação micro-ondas está na forma de transferência de energia.

Na decomposição em sistemas fechados sob radiação micro-ondas, os frascos devem ser transparentes às mesmas, quimicamente inertes e resistir a altas temperaturas e pressões. Os materiais mais empregados são o PTFE (politetrafluoretileno), o PFA (perfluoralcoxi) e o quartzo.<sup>39</sup> Os equipamentos modernos proporcionam uma maior segurança, uma vez que possuem sensores capazes de controlar a temperatura e pressão na mistura durante a decomposição, além de permitir o acompanhamento da potência real irradiada.

Recentemente, foi desenvolvido um novo sistema de decomposição baseado na tecnologia da câmara única de reação assistida por radiação micro-ondas (UltraWAVE®, Single Reaction Chamber, Milestone). Este sistema permite temperaturas e pressões de operação de 270 °C e 160 bar, respectivamente.<sup>43</sup> Basicamente, este sistema utiliza uma câmara de reação, onde o rotor com os frascos de quartzo é alocado. Esta câmara é pressurizada com um gás inerte, normalmente argônio, e aquecida pela energia das micro-ondas. Este sistema apresenta algumas vantagens, tais como o controle de pressão e temperatura em todos os frascos, permitindo que massas de amostras elevadas sejam decompostas sem o risco de explosão. Ainda, pequenos volumes de ácidos podem ser utilizados e, conseqüentemente, menores valores de brancos podem ser obtidos. Outra vantagem refere-se à possibilidade de decompor diferentes massas de amostra, bem como amostras de matrizes totalmente diferentes, no mesmo ciclo de decomposição.<sup>43</sup> Este sistema já foi aplicado para a decomposição de diversas

matrizes orgânicas, como leite em pó, fígado e rim bovino<sup>44</sup>, castanha<sup>45</sup>, fármacos<sup>46</sup> e polímeros (PVC).<sup>47</sup>

A MAWD em sistema fechado é um dos métodos mais relatados para CNTs, tendo em vista a boa eficiência de decomposição, dependendo da massa de amostra e das condições de operação do sistema. Em função da elevada inércia química dos CNTs, diversas dificuldades já foram relatadas, limitando a decomposição para baixa quantidade de amostra e com uso de elevadas quantidades de reagentes, por longos tempos, conforme será descrito no *item 2.3*.

### 2.2.2 Métodos de combustão

Considerando-se os métodos de decomposição por via úmida discutidos anteriormente, dependendo da matriz, do sistema e das condições escolhidas, a decomposição completa da amostra pode não ocorrer. Alternativamente, métodos que envolvem reações de combustão são mais efetivos para a digestão de substâncias orgânicas. A combustão está baseada na queima da substância na presença de oxigênio, onde a ignição pode ser feita manualmente, eletricamente, por radiação infravermelho ou por radiação micro-ondas. Após a combustão, normalmente é necessário o uso de uma solução absorvedora adequada para reter os analitos liberados na combustão.<sup>48</sup>

A combustão pode ser feita em sistemas abertos e em sistemas fechados. Dentre os métodos que empregam a combustão em sistemas abertos destacam-se: a combustão por via seca em forno tipo mufla, amplamente utilizada para a decomposição de amostras contendo elevadas concentrações de carbono e a combustão empregando tubos de combustão, muito utilizada para a subsequente determinação de C, H, O e S.<sup>39</sup> A combustão por via seca em forno tipo mufla é o método de decomposição mais comumente utilizado, tendo sido empregada em alguns trabalhos para a decomposição de CNTs e posterior determinação de contaminantes inorgânicos.<sup>10,23,24</sup> Este sistema consiste, basicamente, em aquecer a amostra a temperaturas de, aproximadamente, 450 e 500 °C em um cadinho de material apropriado, como por exemplo, a platina. O oxigênio presente na atmosfera atua como agente oxidante e o resíduo proveniente da queima consiste de óxidos de metais, além de sulfatos não voláteis, silicatos, nitratos, entre outros constituintes. Após a decomposição, é feita a solubilização das cinzas resultantes com o uso de

um ácido apropriado ou de uma mistura de ácidos.<sup>49</sup> A principal vantagem da combustão por via seca é a possibilidade de decomposição de elevada massa de amostra e a dissolução das cinzas resultantes em um pequeno volume de ácido. Porém, uma vez que alguns elementos podem ser convertidos em uma forma volátil, estes podem ser perdidos durante a decomposição.<sup>50</sup> Outra desvantagem é a ocorrência de reação entre o analito e o material do cadinho, sendo que o analito pode ficar adsorvido nas paredes do recipiente.<sup>50</sup> Além disso, pode haver perda da amostra por projeção ou ignição se o aumento da temperatura for efetuado rapidamente.<sup>51</sup>

Em relação aos métodos de combustão que empregam sistemas fechados destacam-se o frasco de combustão de Schöniger (ou, frasco de oxigênio), a bomba de combustão e a MIC. Estes métodos são utilizados para aplicações gerais e têm como principais vantagens a elevada eficiência de decomposição, a redução dos riscos de perdas de analitos por volatilização e obtenção de soluções com menor acidez e baixos teores de carbono.<sup>52</sup> Apesar das vantagens apresentadas pelo frasco de combustão de Schöniger e pela bomba de combustão, são poucas as publicações utilizando estes métodos nos últimos anos. Esse fato pode ser justificado pela baixa frequência analítica e pelo risco operacional, dentre outros, superados com o desenvolvimento de sistemas fechados empregando radiação micro-ondas.<sup>48</sup>

### **2.2.3 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)**

A MIC foi proposta com o objetivo de combinar as vantagens da decomposição por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas com as da combustão em sistemas fechados.<sup>53</sup> Dentre as características e vantagens da combinação destas técnicas estão os baixos valores de branco, a economia de tempo, o emprego de materiais inertes, o emprego de frascos de alta pressão, os baixos teores de carbono residual, o emprego de elevadas massas de amostra, a obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação e o mínimo consumo de reagentes.<sup>54</sup>

Atualmente a MIC pode ser considerada uma tendência na área de preparo de amostras, principalmente para amostras de natureza orgânica e de difícil decomposição, tais como petróleo e derivados, fármacos, carvão, dentre outros,

para posterior determinação de metais, não metais e halogênios.<sup>10,55-58</sup> Essencialmente, a decomposição é feita em um frasco de quartzo pressurizado com oxigênio, onde a ignição é iniciada pela radiação micro-ondas.<sup>53</sup> Após a combustão, os produtos voláteis são absorvidos em uma solução apropriada e, quando necessária, uma etapa de refluxo pode ser aplicada, para garantir a recuperação quantitativa dos elementos. Este sistema foi adaptado para um forno de micro-ondas comercial, originalmente desenvolvido para a decomposição por via úmida em sistema fechado (Multiwave 3000®, Anton Paar GmbH, Áustria).<sup>53,59</sup> Através da inserção de um suporte de quartzo no interior de frascos comerciais de decomposição, um comprimido ou invólucro da amostra pode ser posicionado no frasco para decomposição.

O método de decomposição por MIC consiste, basicamente, em pesar a amostra, geralmente na forma de comprimido e colocá-la na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro, umedecido com um iniciador de combustão, que pode ser, por exemplo, alguns microlitros de solução de nitrato de amônio. Em seguida, o suporte com a amostra é inserido no frasco de decomposição, o qual é fechado e pressurizado com oxigênio. O rotor com até oito frascos de decomposição é levado à cavidade do forno e a radiação é aplicada a uma potência de até 1400 W, para dar início ao processo de combustão. Após, o sistema pode ser submetido a uma etapa de refluxo para a limpeza das paredes dos frascos antes do resfriamento.<sup>48,54</sup> Este método já foi aplicado para CNTs, para a determinação posterior de halogênios e de resíduos de catalisadores (La e Ni).<sup>10,57</sup>

A seguir, após a revisão dos métodos de preparo de amostra com potencial aplicação para a decomposição dos CNTs, serão abordadas as principais técnicas espectrométricas para a determinação de contaminantes inorgânicos.

### **2.3 Determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs por ICP-OES e ICP-MS após decomposição**

Dentre os trabalhos publicados na literatura, a maior parte propõe a determinação de contaminantes inorgânicos em CNTs por técnicas espectrométricas, dentre elas a ICP-OES e ICP-MS. Essas técnicas vêm sendo muito utilizadas para a determinação de elementos em baixas concentrações, devido, principalmente, aos baixos limites de detecção obtidos, ampla faixa linear e



por serem técnicas multielementares. No entanto, apesar destas técnicas possuírem uma série de vantagens, atenção especial durante a determinação é fundamental, em decorrência das possíveis interferências. As principais interferências não espectrais observadas nessas técnicas estão relacionadas com propriedades físicas que causam mudanças no transporte da amostra até o plasma tais como a densidade e viscosidade (presença de C nos digeridos). Dessa forma, é de extrema importância a utilização de um método de decomposição eficiente, proporcionando digeridos finais com baixos teores de carbono e ausência de sólidos dissolvidos, que podem causar entupimento e deposição.

Adicionalmente, interferências espectrais também podem ser observadas. A presença de elevado teor de carbono nos digeridos finais, pode afetar a ionização de alguns elementos no plasma durante as determinações, causando resultados subestimados ou superestimados para alguns elementos.<sup>60,61</sup> Na técnica de ICP-OES, as espécies presentes naturalmente no plasma e outras introduzidas com a amostra, emitem radiação. Consequentemente, o espectro gerado é mais complexo e as sobreposições de linhas espectrais são observadas. Dessa forma, a escolha da linha de emissão é feita em função da sensibilidade e ausência de interferências.<sup>62</sup> Na técnica de ICP-MS, destacam-se as interferências isobáricas e poliatômicas, principalmente em função da baixa resolução do separador de massa do tipo quadrupolo, presente em muitos instrumentos de ICP-MS disponíveis comercialmente e comumente encontrado nos laboratórios.<sup>63</sup>

Dessa forma, para viabilizar a determinação multielementar empregando a ICP-OES e ICP-MS é desejável que a amostra seja solubilizada e que sua matriz seja totalmente decomposta. Contudo, na maior parte dos trabalhos que empregam métodos de decomposição de CNTs os autores relatam a dificuldade de decomposição. Sob esse aspecto, em um trabalho desenvolvido por Yang *et al.*<sup>21</sup>, os autores relataram que foram obtidos resultados superestimados com o uso da ICP-MS para determinação devido à presença de carbono no plasma, por consequência da ineficiência de decomposição.

Com o intuito de demonstrar a aplicabilidade destas técnicas, bem como dos métodos de decomposição de CNTs empregados, os trabalhos encontrados na literatura foram organizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Métodos de preparo de amostras de CNTs para a determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.

| Amostra        | Analitos                           | Método de decomposição  | Técnica de determinação | Referência |
|----------------|------------------------------------|---|-------------------------|------------|
| MWCNT          | Ni e La                            | <p>a) <u>MIC</u> (400 mg + 6 mL de HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup>)<br/>Programa de irradiação: 1400 W por 15 min (etapa de refluxo) + 20 min de arrefecimento.</p> <p>b) <u>MAWD</u> (100 mg + 6 mL de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> ou 6 mL de HCl 12 mol L<sup>-1</sup> ou 5 mL de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> + 1 mL de HCl 12 mol L<sup>-1</sup> ou 5 mL de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> + 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<br/>Programa de irradiação: 1400 W por 60 min.</p> <p>c) <u>Decomposição por via seca</u> (100 mg + dissolução com 5 mL de HCl 12 mol L<sup>-1</sup>)<br/>Procedimento de decomposição: i) 550 °C por 3 h; ii) adição de 5 mL de HCl e aquecimento a 80 °C por 2 h (este procedimento foi repetido três vezes).</p> | ICP-OES                 | 10         |
| SWCNT<br>MWCNT | Co, Cr, Cu, Fe, Mn,<br>Mo, Ni e Zn | <p>a) <u>Decomposição por via seca</u> (10 a 20 mg + dissolução com HNO<sub>3</sub> 2%)<br/>Procedimento de decomposição: i) 500 °C (SWCNT) e 700 °C (MWCNT) por 30 min a 2 h; ii) após, dissolução com HNO<sub>3</sub> 2%.</p> <p>b) <u>Decomposição por via úmida em sistema aberto e em sistema fechado</u> (10 a 20 mg + 4 mL de uma mistura de HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3+1))<br/>Programa de aquecimento: 120 °C por 8 h (sistema aberto) e 180 °C por 12 h (sistema fechado).</p> <p>c) <u>Decomposição por via seca seguida de decomposição por via úmida em sistema fechado</u> (combinação do método a e b)</p> <p>d) <u>MAWD</u> (10 mg + 5 a 10 mL de HNO<sub>3</sub>)<br/>Programa de irradiação: 800 W por 45 min.</p>                                 | ICP-MS                  | 23         |

|                |                                    |  |                   |    |
|----------------|------------------------------------|--|-------------------|----|
| SWCNT          | Co, Cr, Fe, Hg, Mo e Ni            | <p>a) <u>MAWD</u> (25 mg + 6 mL de HNO<sub>3</sub> + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%)<br/>Programa de irradiação: <i>i</i>) 80 °C por 10 min; <i>ii</i>) 150 °C por 15 min; <i>iii</i>) 180 °C por 15 min e <i>iv</i>) 210 °C por 25 min.<br/>Procedimento de decomposição: <i>i</i>) 25 mg + 6 mL de HNO<sub>3</sub> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% submetidas ao programa de irradiação; <i>ii</i>) 2 mL de HNO<sub>3</sub> foram adicionados na solução resultante, e estas foram submetidas ao programa de irradiação novamente (este procedimento foi feito duas vezes); <i>iii</i>) a solução resultante foi seca e 5 mL de HCl + 2 mL HClO<sub>4</sub> foram adicionados e a solução resultante submetida ao programa de irradiação; <i>iv</i>) após o programa, 2 mL de HNO<sub>3</sub> foram adicionados na solução resultante e a mistura foi submetida ao programa de irradiação novamente; <i>v</i>) a solução resultante foi novamente evaporada e as etapas <i>iii</i> e <i>iv</i> foram repetidas mais três vezes; <i>vi</i>) o resíduo resultante foi dissolvido em 0,25 mL de HNO<sub>3</sub> e diluído para 10 g com água ultrapura.</p> <p>b) <u>MIC</u> (25 mg + 4,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 1,5 mL de HCl)<br/>Programa de irradiação: 1400 W por 15 min (etapa de refluxo) + 20 min de arrefecimento.</p> <p>c) <u>Decomposição por via seca</u> (25 mg + 0,4 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O + 1 mL de HNO<sub>3</sub>)<br/>Procedimento de decomposição: <i>i</i>) repouso a temperatura ambiente por 2 h em cápsula de porcelana; <i>ii</i>) aquecimento a 95 °C por 45 min em chapa de aquecimento; <i>iii</i>) aquecimento em forno tipo mufla a 450 °C por 4 h; <i>iv</i>) adição de 5 mL de HCl e aquecimento até a secura do resíduo com 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v); <i>v</i>) solubilização.</p> | ICP-MS            | 24 |
| SWCNT          | Ba, Ce, Dy, Eu, Gd, La, Sm, Th e W | a) <u>Digestão em tubo de Carius</u> (25 a 160 mg + 0,65 g de HCl e 6 g de HNO <sub>3</sub> )  | ICP-MS            | 20 |
| SWCNT<br>MWCNT | Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni e Zn        | <p>a) <u>Extração em meio aquoso</u> (5 mg + 25 mL de água ultrapura)</p> <p>b) <u>Extração em meio ácido</u> (5 mg + 25 mL de HNO<sub>3</sub> 1%)</p> <p>c) <u>MAWD</u> (5 mg + 2 mL de HNO<sub>3</sub> + 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<br/>Programa de irradiação: <i>i</i>) 25 min a 170 °C (rampa de 20 min) e <i>ii</i>) 20 min a 185 °C (rampa de 5 min).</p>  | ICP-OES<br>ICP-MS | 21 |
| SWCNT<br>MWCNT | Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn e Pb    | a) <u>MAWD</u> (50 mg + 6 mL de HNO <sub>3</sub> )<br>Programa de irradiação: <i>i</i> ) 1000 W por 60 min (10 min de rampa), <i>ii</i> ) 0 W por 20 min (etapa de arrefecimento)  | ICP-OES<br>ICP-MS | 22 |

|                |                              |  |                   |    |
|----------------|------------------------------|--|-------------------|----|
| DWCNT<br>SWCNT | Al, B, Co, Fe, Mo, Ni e<br>S | <p>a) <u>Fusão assistida por radiação micro-ondas</u> (30 mg + 300 mg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<br/>Programa de irradiação: 1000 °C por 60 min (rampa de 40 min).<br/>Procedimento de decomposição: Após o programa de irradiação, adição de 7,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 7,5 mL de HCl para a solubilização do resíduo.</p> <p>b) <u>MAWD</u> (30 mg + 7 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<br/>Programa de irradiação: 300 W, 220 °C por 30 min (rampa de 10 min).</p>  | ICP-OES           | 64 |
| DWCNT          | Co e Mo                      | <p>a) <u>Decomposição por via úmida em sistema aberto</u> (1 mg + 2 mL de uma mistura 1+1 de HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<br/>Programa de aquecimento: 250 °C por 12 h.<br/>Procedimento de decomposição: <i>i</i>) após o programa de aquecimento, a solução resultante foi aquecida em um bico de Bunsen elétrico pré-aquecido a 600 °C por alguns segundos, para auxiliar na dissolução do resíduo; <i>ii</i>) em seguida, submetido ao programa de aquecimento novamente.</p> <p>b) <u>MAWD</u> (1 mg + 2 mL de uma mistura 1+1 de HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<br/>Programa de irradiação: <i>i</i>) 150 °C por 15 min; <i>ii</i>) 230 °C por 60 min (30 min de rampa).</p> | ICP-OES           | 65 |
| SWCNT          | Co, Fe, Ni e Pb              | <p>a) <u>MAWD</u> (25 mg + 9 mL de HNO<sub>3</sub> + 0,75 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%)<br/>Programa de irradiação: <i>i</i>) 80 °C por 13 min (3 min de rampa); <i>ii</i>) 150 °C por 25 min (10 min de rampa); <i>iii</i>) 180 °C por 25 min (10 min de rampa); <i>iv</i>) 210 °C por 35 min (10 min de rampa); <i>v</i>) arrefecimento <i>overnight</i>; <i>vi</i>) as soluções resultantes foram filtradas e secas e solubilizadas com 0,75 mL de HNO<sub>3</sub>.</p>  | ICP-OES<br>ICP-MS | 34 |

É possível constatar a predominância do uso da decomposição por via úmida, apesar da maior parte dos autores relatar a dificuldade de decomposição, com a presença de resíduos remanescentes nos digeridos finais, mesmo sob elevada temperatura e pressão.<sup>10,22,64,65</sup> Alternativamente, métodos de decomposição por via seca seguida de decomposição por via úmida também tem sido utilizados. No entanto, no trabalho desenvolvido por Ge *et al.*<sup>23</sup> os autores relataram que foi possível a decomposição de somente 20 mg de MWCNT, mesmo com aquecimento por 30 min, empregando ácido concentrado, a 200 °C. Além disso, cabe salientar que a aplicação dos dois métodos, em sequência, resultou em um método moroso.

Em outro trabalho desenvolvido por Yang *et al.*<sup>21</sup> os autores relataram a ineficiência de decomposição por via úmida, mesmo para apenas 5 mg de amostra, com aquecimento a 185 °C, por 45 min. Ainda, neste mesmo trabalho métodos de extração utilizando 25 mL de água e HNO<sub>3</sub> 1% como solução extratora, por 1 h em banho de ultrassom, também foram avaliados. Os resultados obtidos foram sempre inferiores aqueles obtidos por NAA (cerca de 80% de concordância). Os autores relataram ainda que foram obtidos resultados superestimados com o uso de ICP-MS, o que foi atribuído à decomposição ineficiente da amostra e consequente presença de carbono no plasma, que levou ao aumento do sinal analítico.<sup>21</sup>

Recentemente, Patole *et al.*<sup>64</sup> compararam a fusão assistida por radiação micro-ondas com o método de MAWD para decomposição de DWCNT e SWCNT e posterior determinação de Al, B, Co, Fe, Mo, Ni, S por ICP-OES. Empregando a MAWD, os autores relataram a ineficiência de decomposição para 30 mg de amostra, enquanto os digeridos finais obtidos após a fusão, não apresentaram resíduos. Além disso, os resultados para ambos os métodos foram conflitantes. Sob esse aspecto, os autores ressaltaram a importância da decomposição completa da amostra, uma vez que os contaminantes metálicos podem estar presos à superfície ou quimicamente ligados a estrutura do CNT.<sup>64</sup>

De maneira geral, a mesma ineficiência de decomposição para massas de amostra superiores (até 100 mg) foi relatada por outros autores, o que pode comprometer os limites de quantificação (LOQs), principalmente quando se objetiva a determinação de analitos em baixa concentração.<sup>10,22,24</sup> Superando as limitações em termos de massa de amostra que pode ser decomposta, o método da MIC foi proposto por Mortari *et al.*<sup>10</sup> para a determinação de Ni e La por ICP-OES. Utilizando este método, foi possível decompor 400 mg de CNT utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub>

---

4 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora. Grinberg et al.<sup>24</sup> propuseram a MIC como método de decomposição de SWCNT para posterior determinação de Co, Cr, Fe, Hg, Mo, Ni e Pb por ICP-MS. No entanto, somente 25 mg de CNT foram decompostos utilizando 6 mL de uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1) como solução absorvedora. Dentre os analitos, foi observada dificuldade na recuperação para Cr, sendo este fato atribuído pelos autores, ao fato deste elemento estar presente como um composto de difícil solubilização.<sup>24</sup>

Diante do exposto, e tendo em vista a baixa disponibilidade de métodos analíticos para o controle de qualidade destes materiais, fica ressaltada a importância e a dificuldade de desenvolvimento de métodos analíticos para CNTs, a que motivou o presente estudo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são descritos os métodos de decomposição avaliados e a maneira pela qual as avaliações foram feitas. Por fim, são descritas todas as etapas envolvidas no desenvolvimento de métodos para determinação de contaminantes inorgânicos em nanotubos de carbono por ICP-OES e ICP-MS.*

### 3.1 Instrumentação

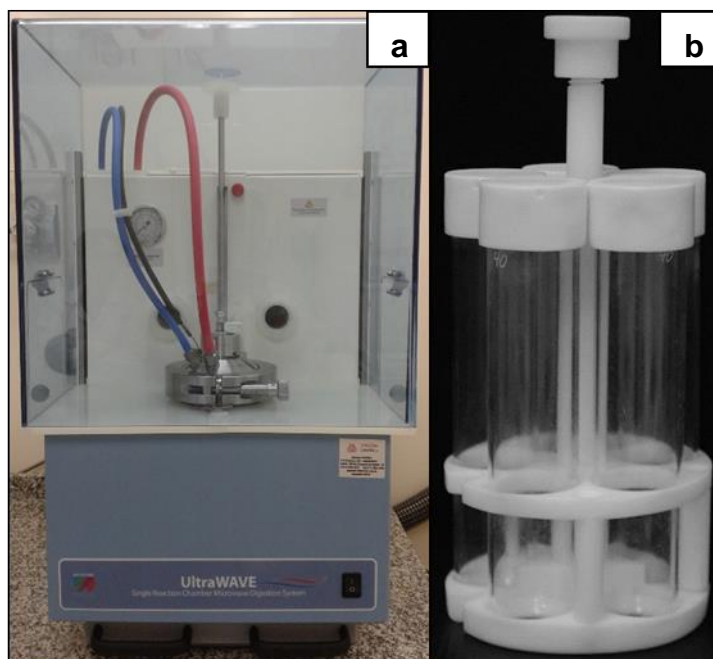
Para a decomposição das amostras por via úmida (MAWD) e por combustão iniciada por micro-ondas (MIC), foi utilizado um forno de micro-ondas (MultiWave 3000<sup>®</sup>, Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria, [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)), equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência permitidas pelo fabricante são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. O sistema possui sensores de temperatura e pressão, os quais permitem a medição destes parâmetros em tempo real durante o procedimento de decomposição. A Figura 3 mostra o forno de micro-ondas e o rotor equipado com os frascos de quartzo.



**Figura 3.** a) Forno de micro-ondas (Multiwave 3000<sup>®</sup>, Anton Paar) e b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição por MAWD e por MIC.

Adicionalmente, também foi empregado o sistema de decomposição baseado na tecnologia da câmara única de reação assistida por radiação micro-ondas (UltraWAVE<sup>®</sup>, Single Reaction Chamber, Milestone, Itália, [www.milestonesci.com](http://www.milestonesci.com)), utilizando frascos de quartzo de 40 mL de capacidade máxima. A câmara foi operada com pressão de argônio (40 bar), permitindo a decomposição na pressão máxima de 160 bar e temperatura que pode chegar a até 270 °C. A Figura 4 mostra o forno de micro-ondas UltraWAVE<sup>®</sup> e os respectivos frascos de quartzo utilizados para a decomposição, fixados ao rotor.





**Figura 4.** a) Forno de micro-ondas baseado na tecnologia da câmara única de reação (UltraWAVE®, Milestone) e b) rotor com os frascos de quartzo utilizados para a decomposição por MAWD-SRC.

A determinação foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD®, Spectro Analytical Instruments, Alemanha, [www.spectro.com](http://www.spectro.com)), equipado com câmara de nebulização de duplo passo (Scott, Spectro Analytical Instruments), nebulizador do tipo “cross-flow” (Spectro Analytical Instruments) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália, [www.geicp.com](http://www.geicp.com)). As linhas de emissão selecionadas para a determinação foram escolhidas em função da sensibilidade e ausência de interferências.

A determinação de contaminantes inorgânicos em baixa concentração, como As, Cd e Pb foi feita em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo NexION 300X®, Perkin Elmer, Thornhill, Canadá, [www.perkinelmer.com.br](http://www.perkinelmer.com.br)), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard, Golden, EUA, [www.meinhard.com](http://www.meinhard.com)), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion Inc., West Meulborne, Austrália, [www.geicp.com](http://www.geicp.com)) e tocha com tubo injetor de quartzo, com 2 mm de diâmetro interno. Na determinação por ICP-OES e por ICP-MS, o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998% de pureza, White Martins, Brasil, [www.whitemartins.com.br](http://www.whitemartins.com.br)). Na Tabela 3, são mostradas as

condições operacionais para a determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS após decomposição.

**Tabela 3.** Condições operacionais para a determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e por ICP-MS.

| Parâmetro  | ICP-OES              | ICP-MS      |
|--|----------------------|-------------|
| Potência do gerador de radiofrequência, W            | 1400                 | 1300        |
| Vazão de argônio principal, L min <sup>-1</sup>      | 12,0                 | 15          |
| Vazão de argônio auxiliar, L min <sup>-1</sup>       | 1,0                  | 1,2         |
| Vazão de argônio do nebulizador, L min <sup>-1</sup> | 1,0                  | 1,08        |
| Câmara de nebulização                                | Duplo passo          | Ciclônica   |
| Nebulizador  | <i>Cross-flow</i>    | Concêntrico |
| Cone de amostragem e <i>skimmer</i>                  | -                    | Pt          |
| Analitos   | Linha de emissão, nm | m/z         |
| Al   | 396,153              | nd          |
| As   | 189,042              | 75          |
| Ca   | 396,847              | nd          |
| Co   | 238,892              | 59          |
| Cd   | 214,438              | 111         |
| Cr   | 205,552              | 52          |
| Fe   | 259,941              | nd          |
| La   | 408,672              | 139         |
| Mo   | 202,095              | 96          |
| Mg   | 280,270              | nd          |
| Mn   | 259,373              | 55          |
| Ni   | 221,648              | 60          |
| Pb   | 168,215              | 208         |
| V  | 292,464              | 51          |
| Zn   | 213,856              | 64          |

nd: não determinado por esta técnica

A exatidão foi avaliada através da comparação com os resultados obtidos utilizando análise por ativação neutrônica (NAA). Neste caso, a NAA foi aplicada para a amostra de CNT de parede múltipla funcionalizada CNT-1. A análise foi feita no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-SP. A amostra foi irradiada com um fluxo de nêutrons de  $3 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  por, aproximadamente, 8 h em um espectrômetro gama constituído por um detector de Ge (modelo GX 2020, Canberra)

com resolução de 1,70 keV (para  $^{60}\text{Co}$ ). Os radionuclídeos determinados e a energia aplicada estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Radionuclídeos determinados e energia aplicada para a NAA.

| Radionuclídeos    | Energia (keV) |
|-------------------|---------------|
| $^{76}\text{As}$  | 559           |
| $^{115}\text{Cd}$ | 527,9         |
| $^{60}\text{Co}$  | 1332,4        |
| $^{51}\text{Cr}$  | 320,1         |
| $^{59}\text{Fe}$  | 1099,3        |
| $^{140}\text{La}$ | 1596,2        |
| $^{56}\text{Mn}$  | 846,6         |
| $^{96}\text{Mo}$  | 140,5         |
| $^{65}\text{Zn}$  | 1115,5        |

Adicionalmente, a exatidão foi avaliada através da comparação com os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem direta de sólidos (DSS-HR-CS-GF ASS) utilizando um espectrômetro com fonte contínua (modelo contrAA 700®, Analytik Jena, Alemanha, [www.analytik-jena.de](http://www.analytik-jena.de)), equipado com amostrador para sólidos (modelo SSA 600, Analytik Jena). As condições utilizadas foram baseadas nos trabalhos previamente desenvolvidos por Mello *et al.*<sup>22</sup> e Resano *et al.*<sup>34</sup>, para a determinação de metais em CNTs. Neste caso, foram utilizadas duas amostras de CNTs de parede múltipla funcionalizada (CNT-1 e CNT-2). Os elementos determinados por esta técnica e o programa de aquecimento utilizado estão mostrados na Tabela 5. Os comprimentos de onda utilizados foram: 394,4006 nm (Al), 242,4930 nm (Co), 425,4332 nm (Cr), 279,4817 nm (Mn), 283,3060 nm (Pb) e 302,0639 nm (Fe).

**Tabela 5.** Programa de aquecimento utilizado para a determinação de contaminantes inorgânicos em amostras de CNTs empregando a DSS-HR-CS-GF AAS.

| Etapa      | Elemento | Temperatura (°C) | Rampa (°C s <sup>-1</sup> ) | Tempo (s) | Fluxo de Ar | Pixel (quantidade) |
|------------|----------|------------------|-----------------------------|-----------|-------------|--------------------|
| Secagem    | Todos    | 130              | 10                          | 60        | Min         |                    |
| Pirólise   | Al       | 1500             | 50                          | 30        | Min         | 1                  |
|            | Co       | 1400             | 50                          | 30        | Min         | 1                  |
|            | Cr       | 1400             | 50                          | 30        | Min         | 1                  |
|            | Mn       | 1000             | 50                          | 30        | Min         | 3                  |
|            | Pb       | 800              | 50                          | 30        | Min         | 1                  |
|            | Fe       | 800              | 300                         | 60        | Min         | 1                  |
| Atomização | Al       | 2500             | 3000                        | 6         | 0           | 1                  |
|            | Co       | 2500             | 3000                        | 10        | 0           | 1                  |
|            | Cr       | 2500             | 3000                        | 10        | 0           | 1                  |
|            | Mn       | 2300             | 3000                        | 10        | 0           | 3                  |
|            | Pb       | 1900             | 3000                        | 8         | 0           | 1                  |
|            | Fe       | 2500             | 1200                        | 10        | 0           | 1                  |

Para os procedimentos de pesagem efetuados neste trabalho, foi utilizada uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil, [www.shimadzu.com.br](http://www.shimadzu.com.br)), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. A secagem das amostras foi feita em uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil, [www.novaetica.com.br](http://www.novaetica.com.br)). Quando a DSS-HR-CS-GF AAS foi utilizada, a pesagem das amostras foi feita em uma balança (modelo M2P, Sartorius, Alemanha, [www.sartorius.com](http://www.sartorius.com)) com resolução de 0,001 mg, utilizando uma plataforma de grafite com tratamento pirolítico (Analytik Jena, Art, n° 407-A81.312) para a pesagem direta das amostras sobre a plataforma.

Uma prensa de aço (Manual Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra, [www.specac.com](http://www.specac.com)) foi utilizada para a obtenção dos comprimidos de CNTs, equipada com uma punção de 5 a 13 mm de diâmetro, operando à pressão máxima de 1 tonelada. Ademais, para a descontaminação do papel filtro utilizado no procedimento da MIC, foi utilizado um banho de ultrassom (modelo P 120 H, Elmasonic, Alemanha, [www.elma-ultrasonic.com](http://www.elma-ultrasonic.com)) e uma capela de fluxo laminar classe 100 (modelo CFLH-12, Veco do Brasil, Brasil, [www.veco.com.br](http://www.veco.com.br)).

A determinação da acidez residual foi feita por titulação em meio aquoso utilizando um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm, Herisau, Suíça, [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)), equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm), uma bureta de 20 mL (modelo Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de pH de vidro combinado, para meio aquoso (modelo 6.0262.100, Metrohm).

A avaliação dos resultados, discussão e seleção de parâmetros foi baseada em testes estatísticos, para a comparação de médias (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%) ou, quando necessário, análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Para isso, foi utilizado o software GraphPad InStat, versão 3.0, 1997 (GraphPad InStat Software, San Diego, Califórnia, EUA).

### 3.2 Reagentes

A água utilizada em todos os procedimentos foi previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica convencional e, posteriormente purificada (Milli-Q® Ultrapure Water Purification Systems, Gradient System, Millipore, EUA, [www.millipore.com](http://www.millipore.com)), apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm. O ácido nítrico concentrado P.A (65%, 1,4 kg L<sup>-1</sup>, 14,4 mol L<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha, [www.merck.de](http://www.merck.de)) utilizado para a decomposição por via úmida, bem como para solução absorvedora no procedimento de MIC, foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição, em sistema de destilação de quartzo (modelo duoPUR, Subboiling Distillation System, Milestone, Itália, [www.milestonesci.com](http://www.milestonesci.com)). Ao longo do texto, este ácido será denominado simplesmente HNO<sub>3</sub> concentrado.

Uma solução de peróxido de hidrogênio P.A (30%, 1,14 kg L<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha, [www.merck.de](http://www.merck.de)) foi utilizada para a decomposição por via úmida (ao longo do texto esta solução será denominada simplesmente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ácido clorídrico concentrado P.A (37%, 1,19 kg L<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha, [www.merck.de](http://www.merck.de)) também foi utilizado como solução absorvedora no procedimento da MIC. Nitrato de amônio P.A (ACS, Merck, Brasil, [www.merck.de](http://www.merck.de)) foi utilizado como iniciador de combustão, na forma de uma solução (6 mol L<sup>-1</sup>), preparada a partir da dissolução do sal em água purificada. Esta solução foi utilizada, juntamente com discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha), para auxiliar no processo de combustão.

As soluções de calibração foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar (SPC33MS, PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, Canadá, [www.scpscience.com](http://www.scpscience.com)), na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, em HNO<sub>3</sub> 5% (v/v), na faixa de 2,5 a 100 µg L<sup>-1</sup> e 0,01 a 10 µg L<sup>-1</sup>, para as determinações por ICP-OES e ICP-MS, respectivamente. Para a determinação do teor de carbono nos digeridos após as decomposições por via úmida, ácido cítrico P.A (Vetec, Brasil, [www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)) foi utilizado para a preparação das soluções de calibração, diluídas em água. Uma solução de referência de ítrio (Assurance, Spex CertiPrep®, 1001,5 ± 3 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 0,28 mol L<sup>-1</sup>, EUA, [www.spexcsp.com](http://www.spexcsp.com)) foi utilizada para adição como padrão interno (1 mg L<sup>-1</sup>) para as determinações de carbono. Para a determinação da acidez residual nos digeridos finais, a titulação em meio aquoso foi feita utilizando uma solução de KOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Esta solução foi preparada através da dissolução do reagente (Merck) em água e, em seguida, padronizada com biftalato de potássio (Merck).

Oxigênio, com pureza de 99,6% (White Martins, Brasil, [www.whitemartins.com.br](http://www.whitemartins.com.br)) foi utilizado no procedimento da MIC.

### 3.3 Amostras

Duas amostras de CNTs de parede múltipla funcionalizada, denominadas de CNT-1 e CNT-2, recebidas como doação, foram utilizadas. As características dos CNTs utilizados neste estudo estão mostradas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Características dos CNTs utilizados neste estudo.\*

| Amostra | Tipo       | Pureza (%) | Diâmetro externo (nm) | Comprimento (µm) |
|---------|------------|------------|-----------------------|------------------|
| CNT-1   | MWCNT-OH   | 95         | 50-80                 | 10-20            |
| CNT-2   | MWCNT-COOH | 95         | 50-80                 | 10-20            |

\* Informações especificadas pelo fabricante.

As amostras de CNTs foram armazenadas à temperatura ambiente, homogeneizadas e secas em estufa a 105 °C antes do uso. Para a decomposição por MIC, as amostras foram prensadas (1 ton) na forma de comprimidos com 5 ou 13 mm de diâmetro por 1 min, enquanto que, para a decomposição por via úmida

com radiação micro-ondas, as amostras foram pesadas em papel de pesagem e inseridas no frasco de decomposição. Adicionalmente, para a avaliação da exatidão do método proposto, foi feita a decomposição do CRM 2LV-BIO-SWCNT-1, fornecido pelo *National Research Council Canada*.

### 3.4 Procedimentos de descontaminação

Todas as vidrarias e materiais comuns de laboratório utilizados neste trabalho foram lavados e descontaminados por imersão em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água imediatamente antes do uso.

Os frascos de quartzo utilizados para a MAWD e os suportes da MIC foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado sob aquecimento, em forno de micro-ondas, usando o seguinte programa: *i*) 1400 W por 10 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Após o término do programa, os frascos e suportes foram lavados com água purificada.

Os frascos de quartzo utilizados para a MAWD-SRC, foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e aquecimento em forno de micro-ondas por 25 min, a 250 °C, com pressurização a 30 bar.

O papel filtro foi descontaminado através da imersão em ácido nítrico 20% (v/v) por 20 min em banho de ultrassom, seguida de lavagem com água e secagem em capela de fluxo laminar, durante 2 h.

### 3.5 Procedimentos de decomposição

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

O procedimento de decomposição de CNTs por MAWD utilizado, foi adaptado de Grinberg *et al.*<sup>24</sup> Para este procedimento, 25 mg de amostra foram transferidos ao frasco de decomposição e foram adicionados 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após, os frascos foram fechados, fixados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno. Em seguida, a mistura foi submetida ao programa de irradiação mostrado na Tabela 7, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno (50 mL) e avolumados com água ultrapura a 25 mL. Cabe salientar que este método

foi utilizado como referência, com base no método proposto por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> O único parâmetro avaliado neste método foi a massa de amostra.

**Tabela 7.** Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD.

| Etapa      | Potência (W) | Rampa (min) | Tempo (min) |
|------------|--------------|-------------|-------------|
| <i>i</i>   | 700          | -           | 25          |
| <i>ii</i>  | 1000         | -           | 15          |
| <i>iii</i> | 1400         | -           | 25          |
| <i>iv</i>  | 0            | -           | 20          |

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>, temperatura máx: 280 °C; pressão máx: 80 bar.

### 3.5.2 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em câmara única de reação (MAWD-SRC)

Para este procedimento, 25 mg de amostra foram transferidos para o interior do frasco de decomposição e foram adicionados 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os frascos foram fechados, inseridos no rotor e este foi inserido em um compartimento apropriado na cavidade do forno de micro-ondas. A câmara reacional de PTFE foi previamente preenchida com 120 mL de água, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 mL de HNO<sub>3</sub>. Após, o rotor foi inserido na cavidade do forno e o sistema foi fechado manualmente. Em seguida, o sistema foi pressurizado com 40 bar de argônio e submetido ao programa de irradiação mostrado na Tabela 8.

**Tabela 8.** Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC.

| Etapa      | Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|------------|-------------|------------------|
| <i>i</i>   | 10          | 180              |
| <i>ii</i>  | 15          | 180              |
| <i>iii</i> | 5           | 270              |
| <i>iv</i>  | 35          | 270              |

O programa de irradiação inicialmente utilizado foi baseado no programa empregado para MAWD (Tabela 7). Após o término do programa de irradiação, o resfriamento foi feito pela circulação de água do sistema. A temperatura mínima de despressurização, bem como a taxa de despressurização, foram de 50 °C e 1 bar min<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao final, os digeridos foram transferidos para frascos



de polipropileno (50 mL) e avolumados com água a 25 mL. Para este método, foram avaliados os seguintes parâmetros: *i*) massa de amostra, *ii*) solução de decomposição, *iii*) programa de irradiação e *iv*) temperatura de aquecimento. A exatidão foi avaliada comparando-se os resultados obtidos utilizando a MAWD-SRC com os valores obtidos pelo método de referência (MAWD), NAA e por DSS-HR-CS-GF AAS. Além disso, foram feitos ensaios de recuperação por meio da adição de um volume de solução conhecida dos analitos diretamente no frasco para decomposição.

### 3.5.3 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

O procedimento de decomposição por MIC, proposto neste trabalho para a decomposição de CNTs, difere do sistema comercial apenas pela utilização de um suporte de quartzo para a amostra, desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria, conforme mostra a Figura 5.



**Figura 5.** Suporte de quartzo utilizado para MIC.

As amostras, na forma de comprimidos, inicialmente de 25 mg, foram acondicionadas na base do suporte de quartzo, sobre um disco de papel filtro de, aproximadamente, 20 mm de diâmetro, umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após, com o auxílio de uma haste, o suporte foi inserido no interior do frasco de quartzo (Figura 6), contendo 6 mL da solução absorvedora.



**Figura 6.** Comprimido de CNT na base do suporte de quartzo, no interior do frasco, para a decomposição por MIC.

Em seguida, os frascos foram fechados com a tampa de PTFE e fixados no rotor. Na etapa seguinte, foram pressurizados com 20 bar de oxigênio através do orifício para entrada e saída dos gases. Após a pressurização, a capa de proteção do rotor foi colocada e o conjunto foi inserido no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de irradiação utilizado, mostrado na Tabela 9, foi baseado no proposto por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>

**Tabela 9.** Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MIC.

| Etapa     | Potência (W) | Rampa (min) | Tempo (min) |
|-----------|--------------|-------------|-------------|
| <i>i</i>  | 1400         | -           | 15          |
| <i>ii</i> | 0            | -           | 20          |

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s<sup>-1</sup>; temperatura máx: 280 °C; pressão máx: 80 bar.

A combustão das amostras acontece, normalmente, ao longo do primeiro minuto de irradiação e, no caso de tempos de irradiação mais longos, a combustão acontece seguida do refluxo da solução absorvedora. Após a combustão e refluxo,

as amostras permaneceram em repouso por 20 min. Quando o forno de micro-ondas foi utilizado para o procedimento da MIC, a taxa de aumento de pressão foi elevada para  $3 \text{ bar s}^{-1}$ . Em procedimentos de decomposição convencional por via úmida, esse parâmetro é de  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , o que significa que se a taxa de aumento de pressão for superior a este valor, a irradiação é interrompida, para segurança do sistema e do operador. No entanto, como a pressão se eleva rapidamente quando a MIC é utilizada, no momento da combustão, é necessário que a taxa de aumento de pressão seja elevada para  $3 \text{ bar s}^{-1}$ . Isso evita e minimiza a interrupção da irradiação durante o programa, o que poderia impossibilitar a ignição de todas as amostras.

Após o término do programa, o rotor foi retirado da cavidade do forno e a pressão interna dos frascos foi aliviada através do orifício para entrada e saída dos gases. Os frascos foram retirados do rotor e as paredes do frasco e o suporte de quartzo foram lavados com água. Em seguida, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno (50 mL) e avolumados a 25 mL com água. Para este método, foram avaliados os seguintes parâmetros: *i*) massa de amostra, *ii*) solução absorvedora, *iii*) programa de irradiação e *iv*) influência da massa de amostra. A exatidão foi avaliada comparando-se os resultados obtidos utilizando a MIC com os valores obtidos pelo método de referência (MAWD) e por DSS-HR-CS-GF AAS. Além disso, foram feitos ensaios de recuperação, sendo neste caso, adicionados volumes conhecidos de solução (a mesma utilizada para a calibração) sobre o comprimido da amostra, previamente à etapa de combustão.

### 3.6 Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MAWD

Uma vez que o método de MAWD foi utilizado como referência, parâmetros como massa de amostra, composição da solução de decomposição e tempo do programa de irradiação, foram inicialmente utilizados com base no método proposto por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> No presente trabalho, foi avaliada somente a massa máxima de amostra passível de ser decomposta, utilizando massas de CNTs variando entre 25 e 160 mg, empregando 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como solução de decomposição e o programa de irradiação mostrado na Tabela 7.

### 3.7 Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MAWD-SRC

Para a decomposição por MAWD-SRC, foram avaliados parâmetros relacionados à massa máxima de amostra, solução de decomposição e tempo do programa de irradiação. A avaliação destes parâmetros foi feita visando à recuperação quantitativa dos analitos, utilizando os valores obtidos por MAWD como referência e, dependendo do elemento, fazendo-se a comparação com os resultados obtidos por NAA e DSS-HR-CS-GF AAS. Cabe destacar que a decomposição de CNTs empregando a MAWD-SRC, inicialmente foi feita utilizando alguns parâmetros propostos por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> para o desenvolvimento inicial do método proposto.

#### 3.7.1 Avaliação da massa de amostra

A determinação da massa máxima de amostra passível de ser decomposta por MAWD-SRC, foi feita utilizando massas de CNTs variando entre 25 e 300 mg. O programa de irradiação utilizado foi o descrito na Tabela 8 e a solução de decomposição foi 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3.7.2 Avaliação da solução de decomposição

A escolha da solução mais adequada para a decomposição de CNTs foi feita comparando os resultados obtidos com o uso de diferentes soluções, com aqueles obtidos utilizando a MAWD. Diversas soluções, compostas por uma mistura de 6 mL de HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou somente 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, foram avaliadas para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC.

#### 3.7.3 Avaliação do tempo do programa de irradiação

O tempo do programa de irradiação foi baseado no programa de irradiação utilizado na decomposição das amostras por MAWD (*conforme descrito anteriormente no item. 3.5.1- Materiais e Métodos*). A avaliação do tempo do programa de irradiação mais adequado para a decomposição foi feita variando os tempos de irradiação de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min na última etapa (*iv* etapa,

Tabela 8), perfazendo programas com tempo de irradiação total de 35, 45, 55, 60, 65 e 75 min, respectivamente.

### **3.8 Avaliação de parâmetros relacionados ao método de MIC**

Para a MIC, foram avaliados parâmetros relacionados à massa máxima de amostra, solução absorvedora mais apropriada e tempo do programa de irradiação. Estes parâmetros foram avaliados, comparando-se os resultados obtidos com aqueles obtidos por MAWD. Inicialmente para a decomposição de CNTs utilizando o procedimento da MIC, os seguintes parâmetros foram baseados no trabalho desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>: massa de amostra, solução absorvedora e tempo de irradiação.

#### **3.8.1 Avaliação da massa máxima de amostra**

Inicialmente, para a determinação da massa máxima de CNT passível de ser decomposta, respeitando a pressão máxima de operação do equipamento (80 bar), foi feita uma correlação entre a massa de amostra submetida à decomposição e a pressão obtida durante o momento da combustão. Para isso, foi utilizada uma pressão inicial de oxigênio de 20 bar e a massa de amostra variou entre 25 e 500 mg.

#### **3.8.2 Avaliação da solução absorvedora**

A escolha da solução absorvedora mais adequada para a recuperação dos analitos foi feita comparando os resultados obtidos com o uso de diferentes soluções absorvedoras, com aqueles obtidos por MAWD. Para isso foram avaliadas diferentes soluções, como HNO<sub>3</sub> concentrado e diluído (1, 4, 7 mol L<sup>-1</sup>, 6 mL) e soluções de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 e 1+1.

#### **3.8.3 Avaliação do intervalo de tempo do programa de irradiação**

No programa de decomposição por MIC, foi avaliado o tempo necessário para a solução absorvedora promover a lavagem das paredes internas do frasco e do

suporte auxiliando, desta forma, a recuperação quantitativa dos analitos. Inicialmente, o programa de irradiação utilizado foi de 15 min a 1400 W, baseado no trabalho desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> sendo, posteriormente, avaliados os tempos de 5 e 10 min. A avaliação do programa mais adequado para a decomposição foi feita comparando os resultados obtidos utilizando diferentes tempos de irradiação (5, 10 e 15 min), com os resultados obtidos por MAWD.

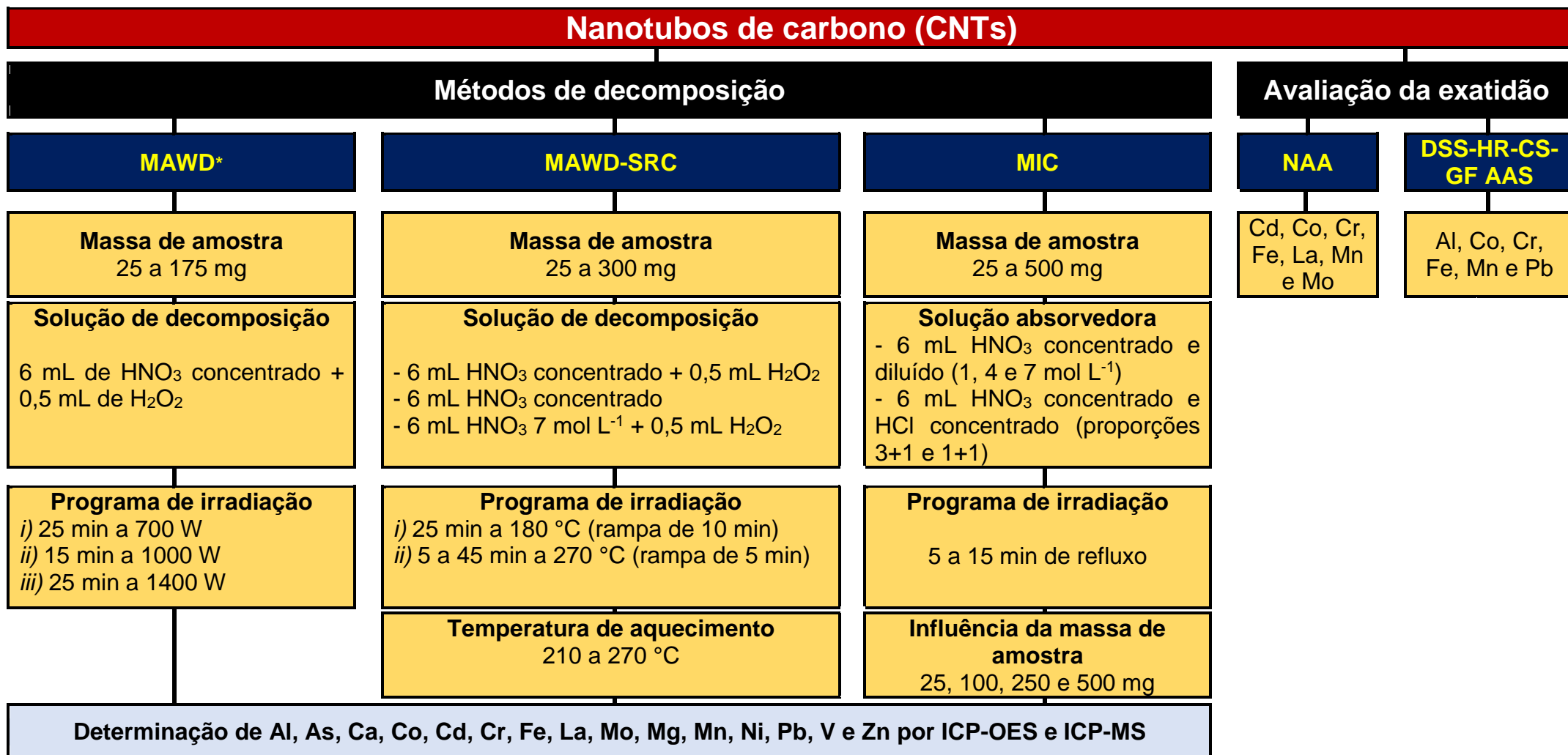
### 3.9 Determinação do teor de carbono e acidez residual

A determinação do teor de C nos digeridos foi feita utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e linhas de emissão do carbono em 247,857 e 193,025 nm. As soluções de referência foram preparadas a partir da dissolução do ácido cítrico em água. Como padrão interno, ítrio foi adicionado às amostras e padrões, a uma concentração final igual a 1 mg L<sup>-1</sup>. Antes das determinações, uma alíquota de 10 mL da amostra contendo o padrão interno foi purgada com argônio por 2 min para a remoção do CO<sub>2</sub> dissolvido na solução. Cabe ressaltar que os digeridos contendo sólidos foram filtrados antes da determinação.

A determinação de acidez residual nos digeridos obtidos após a decomposição de CNTs foi feita por titulação potenciométrica em meio aquoso. Para isto, uma solução de KOH previamente padronizada, foi utilizada como titulante e um volume de 100 a 200 µL de amostra foi adicionado em um frasco de vidro contendo 20 mL de água. Após a homogeneização por agitação magnética, a titulação foi iniciada e o ponto de equivalência foi determinado automaticamente.

### 3.10 Resumo dos procedimentos experimentais

O fluxograma da Figura 7 mostra um resumo dos parâmetros avaliados e apresentados nesta seção, os quais serão discutidos no Capítulo 4- *Apresentação e Discussão dos Resultados*.



**Figura 7.** Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados.

\* método utilizado como referência, conforme Grinberg *et al.*<sup>24</sup>

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

*Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento de método de decomposição de CNTs por MAWD, MAWD-SRC e MIC. Para facilitar a interpretação dos dados obtidos, os resultados foram divididos em: (i) avaliação do método de MAWD como método de referência; (ii) avaliação do método de MAWD-SRC, onde foram otimizados parâmetros relacionados à massa de amostra, solução de decomposição e tempo do programa de irradiação e, (iii) avaliação do método da MIC, para o qual foram otimizados parâmetros como massa de amostra, solução absorvedora e tempo de refluxo. Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos para a determinação de contaminantes inorgânicos após a decomposição empregando os métodos propostos neste trabalho.*

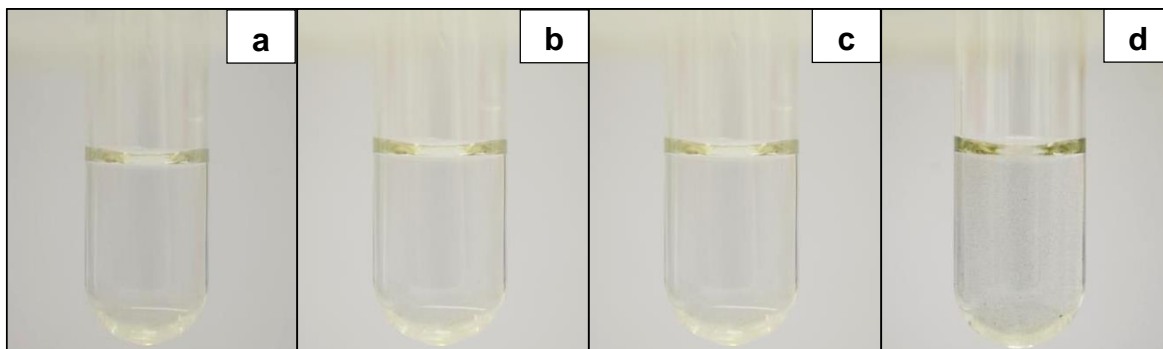


## 4.1 Avaliação de parâmetros relacionados aos métodos de decomposição

### 4.1.1 Avaliação de parâmetros do método de MAWD

Com a finalidade de obter um método de referência para a comparação com os métodos propostos, foi feita a decomposição da amostra denominada CNT-1 por MAWD, de acordo com o trabalho previamente desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> Para a decomposição, 25 mg da amostra, previamente seca em estufa a 105 °C, foi pesada e inserida no frasco de decomposição. Em seguida, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados aos frascos, os quais foram fechados e fixados no rotor. O programa de irradiação teve duração de 85 min, incluindo 20 min para o arrefecimento. Cabe destacar que o programa de irradiação utilizado no método proposto por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>, foi feito utilizando um forno de micro-ondas distinto do usado neste trabalho (Ethos Ez<sup>®</sup>, Milestone), sendo a potência irradiada limitada pela temperatura atingida. No entanto, neste estudo, a decomposição dos CNTs por MAWD foi feita em forno de micro-ondas (Multiwave 3000<sup>®</sup>, Anton Paar), que permite o ajuste da potência, para que seja atingida uma dada temperatura. Assim, o programa de irradiação utilizado foi feito selecionando a potência que correspondesse a temperatura do programa utilizado no método proposto por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>.

Após o término do programa, os digeridos finais, apresentavam aspecto límpido, não tendo sido observado resíduo de amostra não decomposta. Dessa forma, foram feitos experimentos utilizando maiores massas de amostra, que variaram de 25 a 175 mg. O aspecto dos digeridos finais para as massas de 125, 150, 160 e 175 mg pode ser observado na Figura 8.



**Figura 8.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD, utilizando a) 125 mg, b) 150 mg, c) 160 mg e d) 175 mg de CNT-1 (6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

De acordo com a Figura 8, pode ser observado que para massas de até 160 mg, não foram observados resíduos remanescentes de CNTs nos digeridos finais. Porém, utilizando 175 mg, é possível observar indícios de CNT não decomposto. A avaliação da eficiência de decomposição foi feita através da determinação do teor de C em solução (conforme descrito no *item 3.9 dos Materiais e Métodos*). Entretanto, os teores de carbono nos digeridos, independente da massa avaliada, foram inferiores a 10 mg L<sup>-1</sup>. Apesar do baixo teor de carbono obtido nas soluções finais, pode ser observado que a decomposição da amostra não foi eficiente devido a presença de resíduos de CNTs nos digeridos. Provavelmente, não foi possível detectar a presença de C dissolvido em solução por não terem sido formados intermediários de degradação solúveis. Assim, não foi possível avaliar a eficiência de decomposição através da determinação de carbono nos digeridos finais. Apesar deste parâmetro ser comumente utilizado para a avaliação da eficiência de decomposição para matrizes orgânicas<sup>66,67</sup>, por exemplo, alimentos<sup>68</sup> e materiais biológicos<sup>69</sup>, não se mostrou adequado neste trabalho.

Com o intuito de avaliar a eficiência de decomposição baseando-se na diferença de massa de CNT inicialmente utilizada para a decomposição, com relação a massa de CNT remanescente nos digeridos finais, os digeridos foram submetidos à secura, em uma cápsula de porcelana, para a posterior pesagem. Porém, a massa exata da amostra resultante dos digeridos finais não pode ser calculada, obtendo-se resultados imprecisos. Adicionalmente, foi feita uma tentativa de determinar a massa de resíduo remanescente nos digeridos por filtração a vácuo. Porém, utilizando este procedimento, também não foi possível determinar a massa

de CNT remanescente, devido às perdas de massa observadas durante o procedimento de filtração, possivelmente devido ao menor diâmetro dos CNTs em relação ao diâmetro do papel filtro utilizado.

Dessa forma, levando-se em consideração o aspecto dos digeridos mostrados na Figura 8, é possível observar indícios de amostra não decomposta quando 175 mg de CNT foram utilizadas. Assim, a massa máxima passível de ser decomposta por MAWD foi adotada como sendo de 160 mg.

Considerando a avaliação da massa de amostra feita neste método, foi feita uma comparação dos resultados obtidos para contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS em CNTs após MAWD, utilizando 25 mg (conforme Grinberg *et al.*<sup>24</sup>) e 160 mg de CNT. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Resultados obtidos por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup> para contaminantes inorgânicos no CNT-1 utilizando a MAWD e massas de 25 e 160 mg de CNT (valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

| Analitos        | Massa de CNT      |                   |
|-----------------|-------------------|-------------------|
|                 | 25 mg             | 160 mg            |
| Al <sup>a</sup> | < 190             | 84,5 $\pm$ 6,2    |
| As <sup>b</sup> | 0,285 $\pm$ 0,026 | 0,295 $\pm$ 0,019 |
| Ca <sup>a</sup> | < 260             | 275 $\pm$ 25      |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,06            | < 0,01            |
| Co <sup>a</sup> | 21,4 $\pm$ 1,3    | 21,8 $\pm$ 1,4    |
| Cr <sup>a</sup> | 11,8 $\pm$ 1,1    | 12,7 $\pm$ 1,0    |
| Fe <sup>a</sup> | 79,6 $\pm$ 6,5    | 89,0 $\pm$ 5,9    |
| La <sup>a</sup> | 20,4 $\pm$ 1,5    | 21,6 $\pm$ 1,4    |
| Mg <sup>a</sup> | 48,0 $\pm$ 2,8    | 45,8 $\pm$ 3,4    |
| Mn <sup>a</sup> | 1,83 $\pm$ 0,13   | 1,95 $\pm$ 0,19   |
| Mo <sup>a</sup> | 7,97 $\pm$ 0,57   | 8,14 $\pm$ 0,55   |
| Ni <sup>a</sup> | 19320 $\pm$ 1830  | 20720 $\pm$ 1950  |
| Pb <sup>a</sup> | 53,5 $\pm$ 3,1    | 57,0 $\pm$ 4,0    |
| V <sup>b</sup>  | < 0,24            | 0,108 $\pm$ 0,010 |
| Zn <sup>a</sup> | 101 $\pm$ 11      | 120 $\pm$ 12      |

Conforme mostrado na Tabela 10, pode ser observado que os resultados obtidos utilizando 25 e 160 mg de CNT para decomposição por MAWD, não

apresentaram diferença (teste *t-student*). Os valores obtidos através da decomposição por MAWD utilizando 160 mg de CNT-1, foram utilizados como valores de referência para comparação com os resultados obtidos ao longo das otimizações dos métodos de MAWD-SRC e MIC.

## 4.2 Avaliação de parâmetros do método de MAWD-SRC

Os seguintes parâmetros foram avaliados: temperatura de aquecimento (220, 250 e 270 °C), massa de CNT (25 a 300 mg) e composição da solução de decomposição (HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### 4.2.1 Avaliação da temperatura limite do programa de irradiação

Inicialmente, para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC, foi avaliada a temperatura limite do programa de irradiação, necessária para a decomposição de CNTs. Para tal, o tempo do programa de irradiação utilizado foi baseado no tempo total do programa utilizado na MAWD (65 min). O desempenho da MAWD-SRC foi avaliado utilizando temperaturas limites de 220, 250 e 270 °C, nas etapas *iii* e *iv*, conforme a Tabela 11. Para estes experimentos, foram utilizados 25 mg de CNT-1. Como solução de decomposição foram utilizados 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo estas condições também baseadas na MAWD, para fins de comparação.

**Tabela 11.** Programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC com temperaturas finais de 220, 250 ou 270 °C.

| Etapa      | Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|------------|-------------|------------------|
| <i>i</i>   | 10          | 180              |
| <i>ii</i>  | 15          | 180              |
| <i>iii</i> | 5           | 220, 250 ou 270  |
| <i>iv</i>  | 35          | 220, 250 ou 270  |

Inicialmente, foi feita uma decomposição com temperatura limite de 220 °C (etapas *iii* e *iv*). Após o término do programa, foi possível observar que o CNT não foi decomposto, conforme pode ser observado na Figura 9a. Para a avaliação da

decomposição utilizando a temperatura de 250 °C (etapas *iii* e *iv*) foi possível observar (pelo aspecto dos digeridos finais), que houve uma melhor decomposição do CNT quando comparado o aspecto dos digeridos obtidos utilizando a temperatura de 220 °C. No entanto, ainda assim, foi possível observar indícios de CNT não decomposto nos digeridos finais, conforme mostrado na Figura 9b. Considerando o aspecto dos digeridos finais obtidos utilizando a temperatura de 250 °C, e objetivando a decomposição de massas de amostra superiores, um programa de irradiação com temperaturas finais de 270 °C (etapas *iii* e *iv*) foi avaliado. Nestas condições, foi possível observar através do aspecto dos digeridos finais, a completa decomposição do CNT, conforme pode ser observado na Figura 9c.



**Figura 9.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC com temperaturas limites de a) 220 °C, b) 250 °C e c) 270 °C (25 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

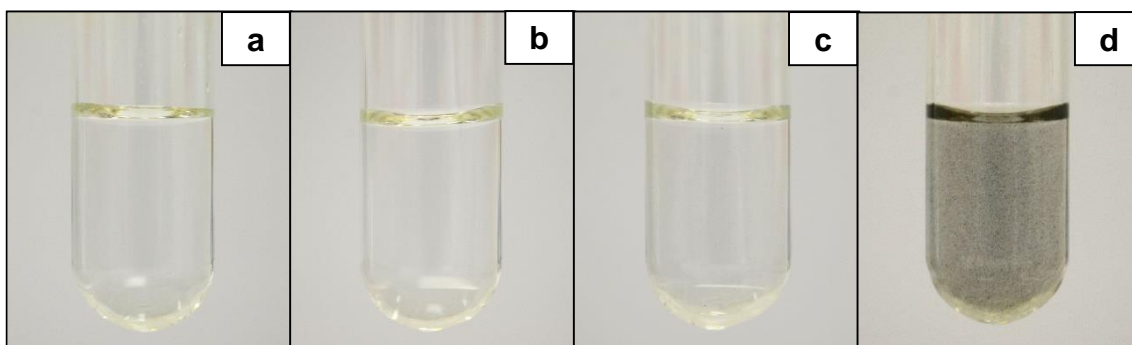
Dessa forma, tendo em vista a completa decomposição quando a temperatura de 270 °C foi utilizada, esta foi escolhida para experimentos posteriores. Cabe salientar que este parâmetro pode ser considerado o diferencial deste sistema para a decomposição de amostras complexas, que ao permitir pressões limites de até 160 bar, possibilita que temperaturas tão elevadas como 270 °C, sejam atingidas. Em contrapartida, no método da MAWD, apesar de o equipamento e os frascos permitirem temperaturas de até 280 °C, as temperaturas atingidas foram de no máximo 220 a 230 °C, tendo em vista a pressão limite, que é de 80 bar.

#### 4.2.2 Avaliação da massa de amostra

Após a avaliação da temperatura do programa de irradiação, foram feitos experimentos para avaliar a massa máxima de CNT possível de ser decomposta

empregando a MAWD-SRC. Para este estudo, massas de CNT-1 de 25 a 300 mg foram avaliadas, empregando 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução de decomposição, com o programa de irradiação otimizado (com temperatura limite de 270 °C nas etapas *iii* e *iv*, Tabela 11).

Utilizando estas condições, foi possível observar a completa decomposição do CNT-1 para massas de até 275 mg. No entanto, quando avaliada a massa de 300 mg, permaneceram resíduos, indícios de amostra não decomposta em solução. Para uma melhor visualização, o aspecto dos digeridos finais obtidos utilizando 225, 250, 275 e 300 mg de amostra, após serem avolumados com água ultrapura a 25 mL, estão mostrados na Figura 10.



**Figura 10.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a decomposição por MAWD-SRC, usando a) 225 mg, b) 250 mg, c) 275 mg e d) 300 mg de CNT-1 (6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

A avaliação da eficiência de decomposição foi feita através da determinação do teor de C, (conforme descrito no item 3.9- *Materiais e Métodos*). Os teores de carbono nos digeridos finais, independente da massa avaliada, foram sempre inferiores a 10 mg L<sup>-1</sup>. A mesma dificuldade em determinar a eficiência de decomposição, observada nos digeridos finais obtidos pela MAWD, foi observada neste estudo. Da mesma forma, na tentativa de determinar a eficiência de decomposição, outros procedimentos (baseados na massa de amostra restante nos digeridos finais, descritos no item 4.1.1) também foram investigados, novamente sem sucesso. Considerando estas dificuldades, optou-se por determinar a eficiência de decomposição, utilizando o mesmo critério adotado na MAWD (visual). Dessa forma, baseando-se na presença de CNT não decomposto nos digeridos finais, a massa de amostra possível de ser decomposta empregando a MAWD-SRC

foi definida como sendo de 275 mg. A capacidade de decomposição empregando a MAWD-SRC (275 mg) mostrou-se superior a massa máxima de CNT que pode ser decomposta empregando a MAWD (160 mg). Isto se deve ao fato de que quando a MAWD-SRC é utilizada, é possível atingir temperaturas e pressões superiores. Conseqüentemente, é obtida uma maior eficiência de decomposição para massas elevadas, o que é importante para atingir menores limites de detecção.

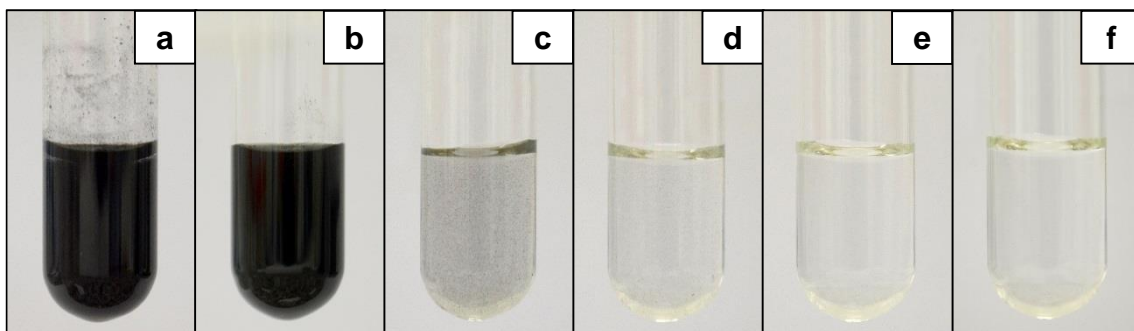
#### 4.2.3 Avaliação do tempo do programa de irradiação

Uma vez avaliada a temperatura e a massa máxima de amostra, foram feitos experimentos com o intuito de diminuir o tempo total do programa de irradiação, que foi de 65 min até este estudo. Para isso, foram utilizados 275 mg de CNT-1 e uma solução de decomposição de 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste estudo, a avaliação do tempo do programa de irradiação foi feita empregando diferentes tempos de permanência na temperatura máxima (na etapa *iv*), conforme a Tabela 12. Os resultados obtidos empregando os diferentes tempos foram comparados com os resultados obtidos pela MAWD.

**Tabela 12.** Avaliação do tempo do programa de irradiação utilizado para a decomposição de CNTs por MAWD-SRC.

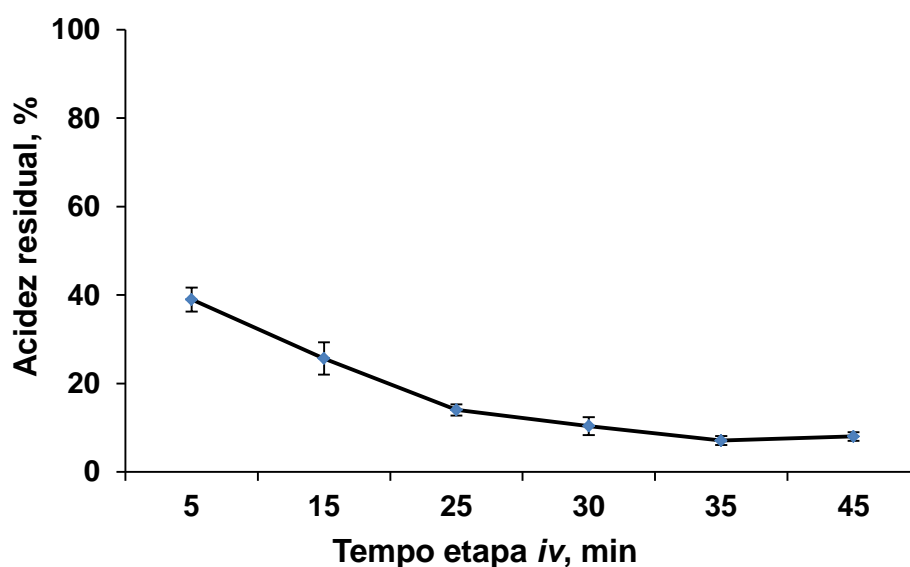
| Etapa      | Tempo (min)             | Temperatura (°C) |
|------------|-------------------------|------------------|
| <i>i</i>   | 10                      | 180              |
| <i>ii</i>  | 15                      | 180              |
| <i>iii</i> | 5                       | 270              |
| <i>iv</i>  | 5, 15, 25, 30, 35 ou 45 | 270              |

Após a decomposição utilizando diferentes tempos na temperatura limite, o aspecto dos digeridos finais (após terem sido avolumados com água a 25 mL) está mostrado na Figura 11.



**Figura 11.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC, utilizando tempos de a) 5 min, b) 15 min, c) 25 min, d) 30 min, e) 35 min e f) 45 min na etapa *iv* do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Conforme pode ser observado na Figura 11, de maneira geral, a presença de CNT na solução diminuiu à medida que o tempo do programa de irradiação aumentou. Dessa forma, é possível observar que a decomposição completa do CNT, visualmente, só foi obtida a partir de 35 min de permanência a 270 °C na etapa *iv* do programa de irradiação (Tabela 12), o que representa 65 min de tempo total. Adicionalmente, foi feita a determinação da acidez residual nos digeridos finais, como pode ser observado no gráfico da Figura 12.

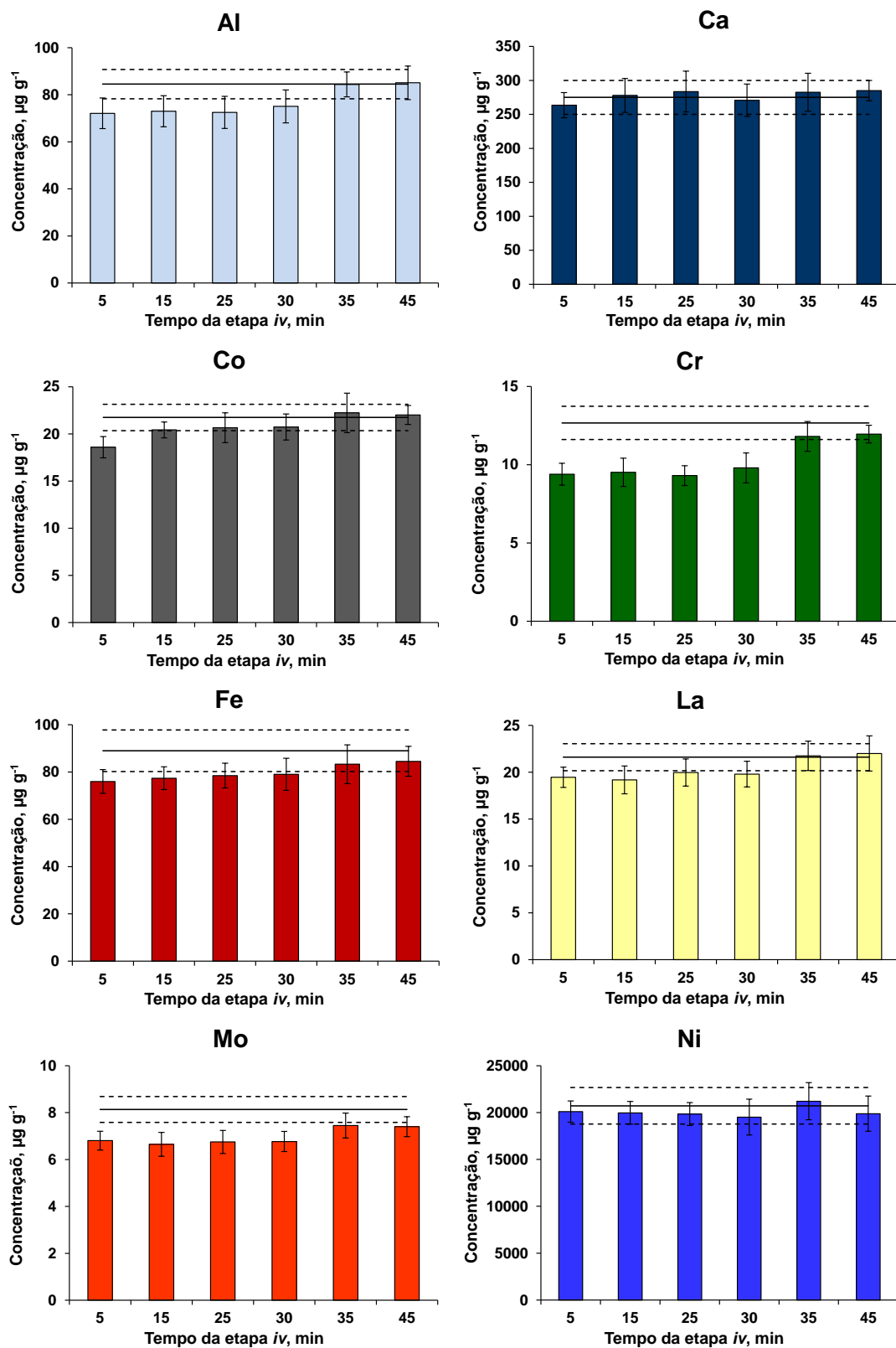


**Figura 12.** Acidez residual nos digeridos finais obtidos após MAWD-SRC, utilizando diferentes tempos na etapa “*iv*” do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

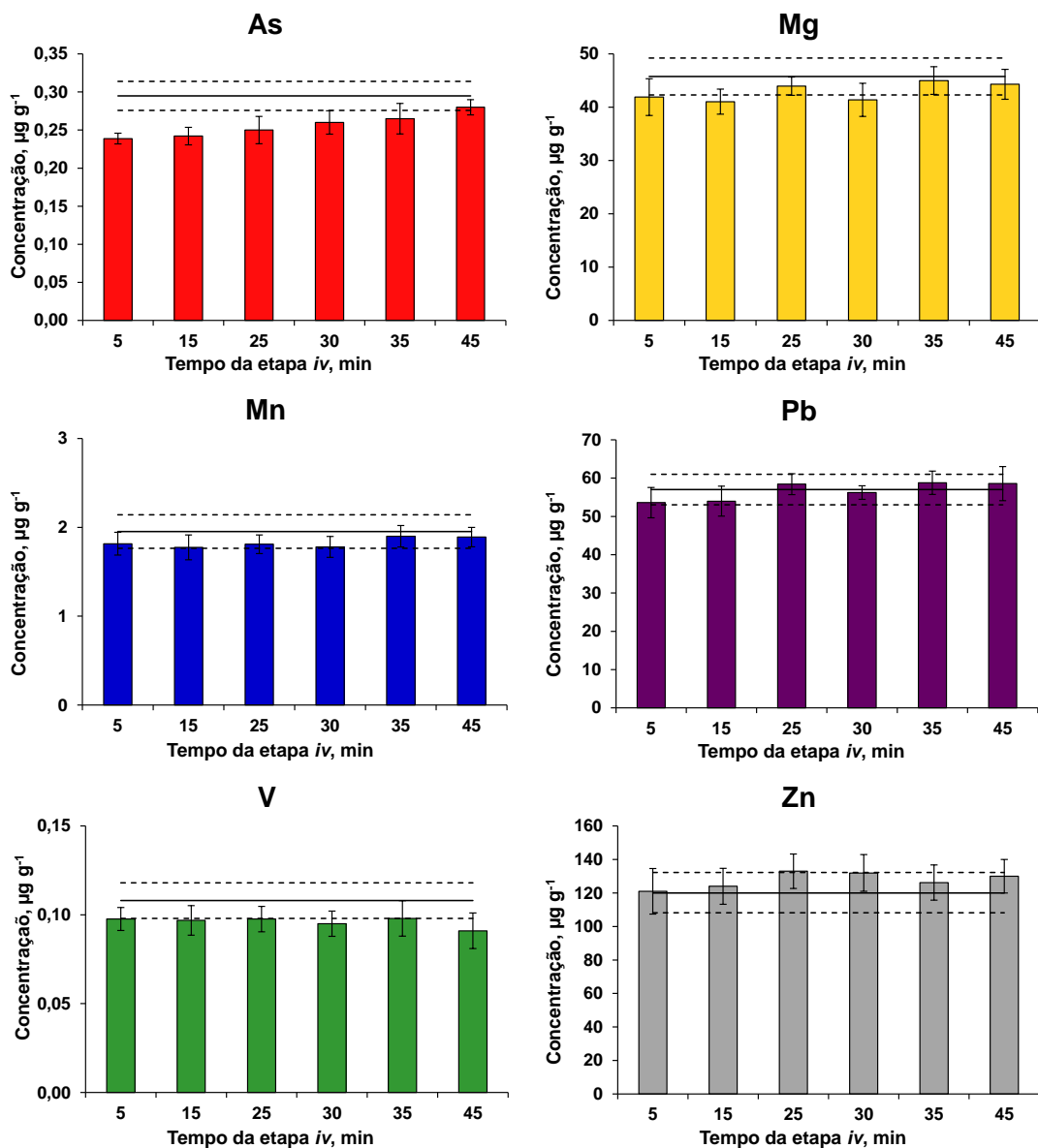


Pode ser observado que ocorreu uma diminuição da acidez residual quando tempos maiores do programa de irradiação foram utilizados. Este fato, está de acordo com o aspecto dos digeridos finais, mostrado na Figura 11, uma vez que a decomposição completa da amostra só foi observada quando tempos maiores que 35 min foram utilizados. Nesta condição, o teor de acidez residual foi de  $7 \pm 1\%$ .

Com o intuito de avaliar a recuperação dos analitos nos digeridos finais obtidos neste estudo, os resultados foram comparados com os valores de referência (MAWD). Cabe destacar que, para a determinação dos analitos por ICP-OES e ICP-MS, os digeridos obtidos até o tempo de 30 min, foram previamente filtrados, utilizando uma membrana com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ . Os resultados estão mostrados nos gráficos da Figura 13 e da Figura 14. A linha horizontal contínua representa o valor da média (para o método de referência, MAWD) e as linhas tracejadas representam a média com a soma do desvio padrão (linha superior) ou diminuição do desvio padrão (linha inferior).



**Figura 13.** Resultados obtidos para Al, Ca, Co, Cr, Fe, La, Mo e Ni para o CNT-1 empregando a MAWD-SRC, utilizando tempos de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min na etapa *iv* do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



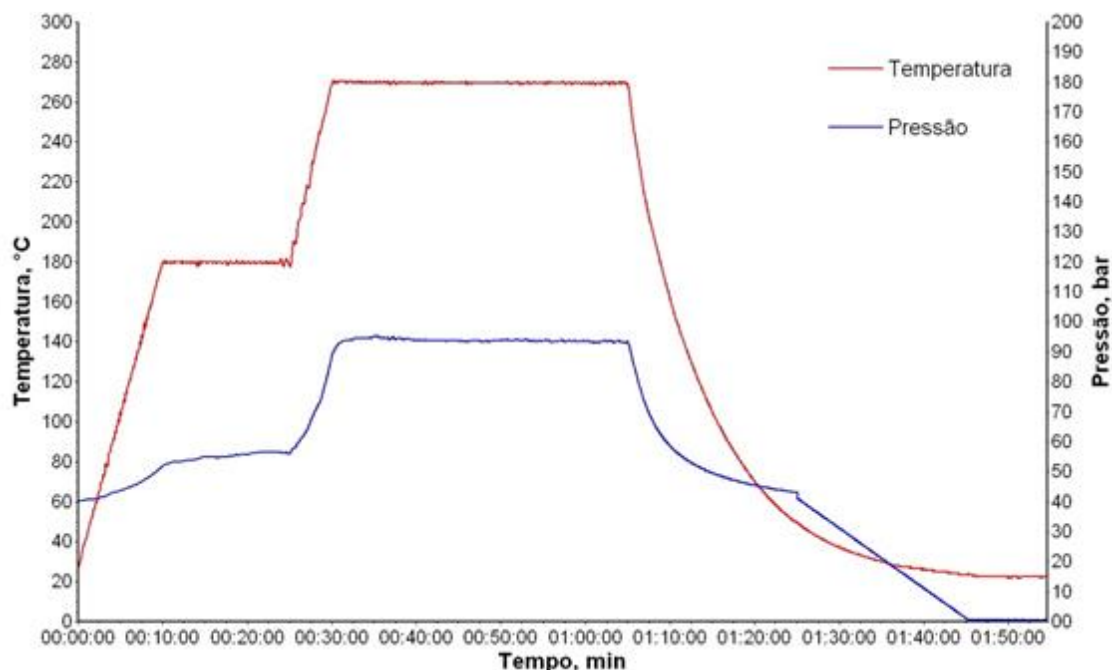
**Figura 14.** Resultados obtidos para As, Mg, Mn, Pb, V e Zn para o CNT-1 empregando a MAWD-SRC, utilizando tempos de 5, 15, 25, 30, 35 e 45 min na etapa iv do programa de irradiação (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

De acordo com a Figura 13, os resultados obtidos para Al, Ca, Fe, La e Ni, não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores de referência, independente do tempo do programa de aquecimento avaliado. Para Mg, Mn, Pb, V e Zn os resultados mostrados na Figura 14, independente do tempo avaliado, também não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores de referência. Para Co (Figura 13) utilizando 5 min e para As (Figura 14) utilizando 5, 15 e 25 min, os resultados obtidos foram inferiores e

apresentaram diferença (teste *t-student*) em relação ao valor de referência. Ainda, para Cr e Mo (Figura 13), os resultados obtidos somente foram quantitativos quando avaliados os tempos de 35 e 45 min (teste *t-student*). Para Cd, os resultados obtidos foram menores que o limite de quantificação (LQ, 0,007  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em todas as situações avaliadas.

Tendo como base estes resultados e considerando o aspecto dos digeridos finais obtidos (Figura 11), foi possível observar que, mesmo não havendo a completa decomposição da amostra, não foi observada diferença significativa nos resultados obtidos para alguns elementos (Al, Ca, Fe, La, Ni, Mg, Mn, Pb, V e Zn) em menores tempos. Por outro lado, para elementos como Cr e Mo foi observado que precisa ser usado um tempo de permanência de, ao menos, 35 min, na temperatura mais elevada. Este fato pode estar associado à maneira com que os elementos podem estar presentes no CNT. Sobre esse aspecto, estudos tem relatado que contaminantes metálicos podem estar presos à superfície ou quimicamente ligados à estrutura dos CNTs.<sup>9,10,36</sup> Dessa forma, para assegurar a recuperação quantitativa de todos os analitos, é importante a decomposição completa da amostra, o que também contribui para minimizar problemas na etapa de determinação e dispensa uma etapa adicional de filtração. Assim, o tempo do programa de irradiação de 65 min (35 min na temperatura máxima) foi escolhido para experimentos posteriores, uma vez que foi observada a decomposição completa do CNT nesta condição. Além disso, nesta condição, os resultados obtidos empregando a MAWD-SRC não apresentaram diferença significativa em relação aos valores de referência, para todos os analitos.

Na Figura 15 está demonstrado o perfil do gráfico do programa de irradiação, para temperatura e pressão obtidas, quando empregada a MAWD-SRC, nas condições otimizadas: *i*) 275 mg de CNT *ii*) 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e *iii*) programa de irradiação constituído de *a*) rampa de 10 min a 180 °C, *b*) tempo de permanência de 15 min, *c*) rampa de 5 min a 270 °C e *d*) tempo de permanência de 35 min a 270°C.



**Figura 15.** Perfil do programa de decomposição empregando a MAWD-SRC (275 mg de CNT-1, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

#### 4.2.4 Avaliação da solução de decomposição

Neste estudo, foram avaliadas como solução de decomposição, uma mistura de 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6 mL de HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou somente 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Este estudo foi feito, com o objetivo principal de diminuir o consumo de reagentes. Os resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos quando foram empregadas tais soluções, foram comparados com os valores de referência (MAWD). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 13.

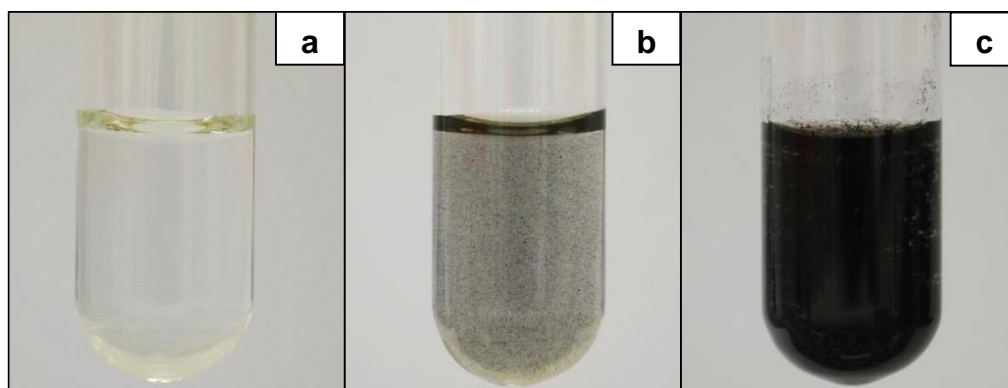
**Tabela 13.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-1 após MAWD-SRC, utilizando diferentes soluções de decomposição (determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

| Analitos        | Solução de decomposição*   |  |   | MAWD              |
|-----------------|--|--|---|-------------------|
|                 | HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup><br>+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | HNO <sub>3</sub><br>14,4 mol L <sup>-1</sup> | HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup><br>+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                   |
| Al <sup>a</sup> | 84,4 $\pm$ 5,3   | 74,9 $\pm$ 5,9                               | 69,8 $\pm$ 4,5  | 84,5 $\pm$ 6,2    |
| As <sup>b</sup> | 0,265 $\pm$ 0,020  | 0,304 $\pm$ 0,023                            | 0,081 $\pm$ 0,003   | 0,295 $\pm$ 0,019 |
| Ca <sup>a</sup> | 283 $\pm$ 28   | 286 $\pm$ 23                                 | 266 $\pm$ 21  | 275 $\pm$ 25      |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,007  | < 0,004                                      | < 0,001   | < 0,009           |
| Co <sup>a</sup> | 22,2 $\pm$ 2,0   | 21,0 $\pm$ 1,6                               | 19,2 $\pm$ 1,7  | 21,8 $\pm$ 1,4    |
| Cr <sup>a</sup> | 11,8 $\pm$ 1,0   | 9,84 $\pm$ 0,70                              | 9,56 $\pm$ 0,75   | 12,7 $\pm$ 1,0    |
| Fe <sup>a</sup> | 83,1 $\pm$ 5,8   | 75,3 $\pm$ 4,7                               | 63,0 $\pm$ 7,7  | 89,0 $\pm$ 5,9    |
| La <sup>a</sup> | 21,8 $\pm$ 1,6   | 19,1 $\pm$ 1,2                               | 20,2 $\pm$ 1,4  | 21,6 $\pm$ 1,4    |
| Mg <sup>a</sup> | 45,0 $\pm$ 2,6   | 44,2 $\pm$ 2,3                               | 44,2 $\pm$ 3,2  | 45,8 $\pm$ 3,4    |
| Mn <sup>a</sup> | 1,90 $\pm$ 0,12  | 1,77 $\pm$ 0,10                              | 2,10 $\pm$ 0,17   | 1,95 $\pm$ 0,19   |
| Mo <sup>a</sup> | 7,93 $\pm$ 0,51  | 7,13 $\pm$ 0,60                              | 8,68 $\pm$ 0,47   | 8,14 $\pm$ 0,55   |
| Ni <sup>a</sup> | 21212 $\pm$ 1819   | 17686 $\pm$ 1687                             | 19778 $\pm$ 1164  | 20725 $\pm$ 1950  |
| Pb <sup>a</sup> | 58,8 $\pm$ 3,0   | 56,3 $\pm$ 2,5                               | 50,2 $\pm$ 4,2  | 57,0 $\pm$ 4,0    |
| V <sup>b</sup>  | 0,098 $\pm$ 0,010  | 0,088 $\pm$ 0,008                            | 0,081 $\pm$ 0,010   | 0,108 $\pm$ 0,010 |
| Zn <sup>a</sup> | 126 $\pm$ 11   | 134 $\pm$ 12                                 | 144 $\pm$ 12  | 120 $\pm$ 12      |

\* Decomposição de 275 mg de CNT, programa de irradiação constituído de a) rampa de 10 min a 180 °C, b) tempo de permanência de 15 min, c) rampa de 5 min a 270 °C e d) tempo de permanência de 35 min a 270°C.

Conforme pode ser observado na Tabela 13, os resultados obtidos para Al, As, Cr e Fe quando a mistura de HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizada, apresentaram diferença (ANOVA) quando comparados com os resultados obtidos empregando a mistura de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com os valores de referência (MAWD). Adicionalmente, quando somente HNO<sub>3</sub> concentrado foi utilizado, os resultados obtidos para Cr apresentaram diferença (ANOVA) quando comparados com os resultados obtidos empregando uma mistura de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com os valores de referência (MAWD). Conforme pode ser observado, a composição da solução de decomposição influenciou na recuperação de alguns analitos. Além disso, através do aspecto dos digeridos finais obtidos, observou-se também influência na eficiência de decomposição. O aspecto

dos digeridos finais obtidos com o emprego das diferentes soluções de decomposição (após terem sido avolumados com água a 25 mL) estão mostrados na Figura 16.



**Figura 16.** Aspecto dos digeridos finais obtidos após a MAWD-SRC, utilizando a) 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado + 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e c) 6 mL de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como solução de decomposição (275 mg de CNT-1).

Adicionalmente, foi feita a determinação da acidez residual nos digeridos finais, a fim de verificar a influência do  $\text{HNO}_3$  na composição da solução. Os valores de acidez residual nos digeridos finais utilizando como solução de decomposição, 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado ou 6 mL de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram de  $12 \pm 3\%$ ,  $10 \pm 3\%$  e  $0,6 \pm 0,1\%$ , respectivamente. Assim, foi possível observar a importância do  $\text{HNO}_3$  na eficiência de decomposição, uma vez que ao reduzir a concentração do  $\text{HNO}_3$ , foi possível observar através do aspecto dos digeridos finais (Figura 16c), a presença de CNT não decomposto. Além disso, a acidez residual foi de  $0,6 \pm 0,1\%$ , o que indica que a quantidade de  $\text{HNO}_3$  inicialmente utilizada para a decomposição, não foi suficiente para a completa oxidação do CNT. Dessa forma, levando em consideração o aspecto dos digeridos finais obtidos (Figura 16a) quando 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram utilizados como solução de decomposição, e tendo em vista a recuperação quantitativa de todos os analitos, esta mistura foi escolhida como solução de decomposição.

#### 4.2.5 Avaliação da exatidão

Para avaliar a exatidão do método proposto empregando as condições otimizadas, os resultados obtidos utilizando a MAWD-SRC foram comparados com os valores obtidos empregando o método de referência (MAWD) segundo Grinberg *et al.*<sup>24</sup> Adicionalmente, para a amostra CNT-1, foi feita a determinação por NAA, (conforme descrito no item 3.1- *Materiais e Métodos*) e os resultados obtidos foram utilizados para avaliação da exatidão. Adicionalmente, alguns elementos foram determinados por DSS-HR-CS-GF AAS. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 14. Também estão mostrados resultados para ensaios de recuperação obtidos pelo método da MAWD-SRC.

**Tabela 14.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-1 usando MAWD-SRC e MAWD seguida de determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, NAA e DSS-HR-CS-GF AAS (valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão,  $n \geq 3$ ).

| Analitos        | MAWD-SRC          | MAWD              | NAA            | DSS-HR-CS-GF AAS | Recuperação (MAWD-SRC, %) |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------|------------------|---------------------------|
| Al <sup>a</sup> | 84,4 $\pm$ 5,3    | 84,5 $\pm$ 6,2    | -              | 89,4 $\pm$ 8,3   | 96                        |
| As <sup>b</sup> | 0,265 $\pm$ 0,020 | 0,295 $\pm$ 0,019 | -              | -                | 103                       |
| Ca <sup>a</sup> | 283 $\pm$ 28      | 275 $\pm$ 25      | -              | -                | 92                        |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,007           | < 0,009           | < 2            | -                | 96                        |
| Co <sup>a</sup> | 22,2 $\pm$ 2,0    | 21,8 $\pm$ 1,4    | 25 $\pm$ 1     | 17,6 $\pm$ 1,8   | 92                        |
| Cr <sup>a</sup> | 11,8 $\pm$ 1,0    | 12,7 $\pm$ 1,0    | 14,0 $\pm$ 2,0 | 10,7 $\pm$ 1,4   | 92                        |
| Fe <sup>a</sup> | 83,3 $\pm$ 8,2    | 89,0 $\pm$ 8,8    | < 69           | 71,9 $\pm$ 8,0   | 99                        |
| La <sup>a</sup> | 21,8 $\pm$ 1,6    | 21,6 $\pm$ 1,4    | 24,3 $\pm$ 0,3 | -                | 106                       |
| Mg <sup>a</sup> | 45,0 $\pm$ 2,6    | 45,8 $\pm$ 3,4    | -              | -                | 110                       |
| Mn <sup>a</sup> | 1,90 $\pm$ 0,12   | 1,95 $\pm$ 0,19   | 1,8 $\pm$ 0,3  | 1,76 $\pm$ 0,16  | 103                       |
| Mo <sup>a</sup> | 7,93 $\pm$ 0,51   | 8,14 $\pm$ 0,55   | 8,3 $\pm$ 0,3  | -                | 92                        |
| Ni <sup>a</sup> | 21212 $\pm$ 1819  | 20725 $\pm$ 1950  | -              | -                | -                         |
| Pb <sup>a</sup> | 58,8 $\pm$ 3,0    | 57,0 $\pm$ 4,0    | -              | 58,0 $\pm$ 3,9   | 92                        |
| V <sup>b</sup>  | 0,098 $\pm$ 0,010 | 0,108 $\pm$ 0,010 | -              | -                | 104                       |
| Zn <sup>a</sup> | 126 $\pm$ 11      | 120 $\pm$ 12      | -              | -                | 103                       |

Com base nos resultados obtidos, quando o método da MAWD-SRC foi empregado, não foi observada diferença (teste *t-student*) para todos os analitos



quando os resultados comparados com aqueles obtidos pelo método de referência (MAWD). Para Cr, Fe e Mn não foi observada diferença (ANOVA) entre os valores obtidos empregando o método proposto, a MAWD, a NAA e a DSS-HR-CS-GF AAS. Ainda, para Al e Pb os resultados obtidos empregando o método proposto não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores obtidos pela DSS-HR-CS-GF AAS. Para La e Mo, os resultados obtidos pela MAWD-SRC não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os resultados obtidos pela NAA.

De maneira geral, para o ensaio de recuperação foram obtidos valores compreendidos entre 92 a 110%, para todos os analitos. Adicionalmente, para a avaliação da exatidão do método proposto, foi feita a decomposição do CRM 2LV-BIO-SWCNT-1. Para o CRM, devido a baixa quantidade disponível, foram utilizados somente 10 mg para a decomposição, utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução de decomposição. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CRM de SWCNT após decomposição empregando a MAWD-SRC (determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, média ± desvio padrão, n=2).

| Analitos                              | CRM 2LV-BIO-SWCNT-1 |                          |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|
|                                       | Valor obtido        | Valor certificado        |
| Al <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 470 ± 37            | 494 ± 94 <sup>c</sup>    |
| Ca <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 2722 ± 223          | 2650 ± 300 <sup>c</sup>  |
| Cr <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 205 ± 14            | 285 ± 26 <sup>c</sup>    |
| La <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 1,35 ± 0,19         | 0,96 ± 0,27 <sup>c</sup> |
| Mg <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | nd                  | 4180 ± 380 <sup>c</sup>  |
| Mn <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 118,1 ± 10,3        | 135,8 ± 1,8 <sup>c</sup> |
| Pb <sup>a</sup> (µg g <sup>-1</sup> ) | 6,2 ± 0,9           | 6,8 ± 0,9                |
| V <sup>b</sup> (µg g <sup>-1</sup> )  | 3,94 ± 0,30         | 4,37 ± 0,31 <sup>c</sup> |
| Co <sup>a</sup> (mg g <sup>-1</sup> ) | 15,3 ± 0,6          | 15,9 ± 1,0               |
| Fe <sup>a</sup> (mg g <sup>-1</sup> ) | 2,1 ± 0,1           | 2,2 ± 0,2                |
| Mo <sup>a</sup> (mg g <sup>-1</sup> ) | 7,0 ± 1,8           | 7,3 ± 1,1                |
| Ni <sup>a</sup> (mg g <sup>-1</sup> ) | 14,5 ± 0,9          | 14,4 ± 0,8               |

nd: não determinado; <sup>c</sup> Valor informado

Foi possível observar que os resultados obtidos empregando o método proposto não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores certificados ou informados. No entanto, o resultado obtido para Cr foi diferente do valor informado. Particularmente em relação ao Cr, em um estudo previamente desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>, diferenças significativas nos resultados obtidos também foram observadas. No estudo desenvolvido por Grinberg, foi feita uma comparação entre os resultados obtidos empregando a MAWD, a MIC e a decomposição por via seca para o mesmo CRM utilizado neste estudo, sendo obtidos resultados para Cr de  $226 \pm 11 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $201 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $147 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Neste caso, os autores atribuíram a dificuldade de recuperação do Cr, ao potencial que este elemento apresenta de estar presente como um composto refratário.<sup>24</sup>

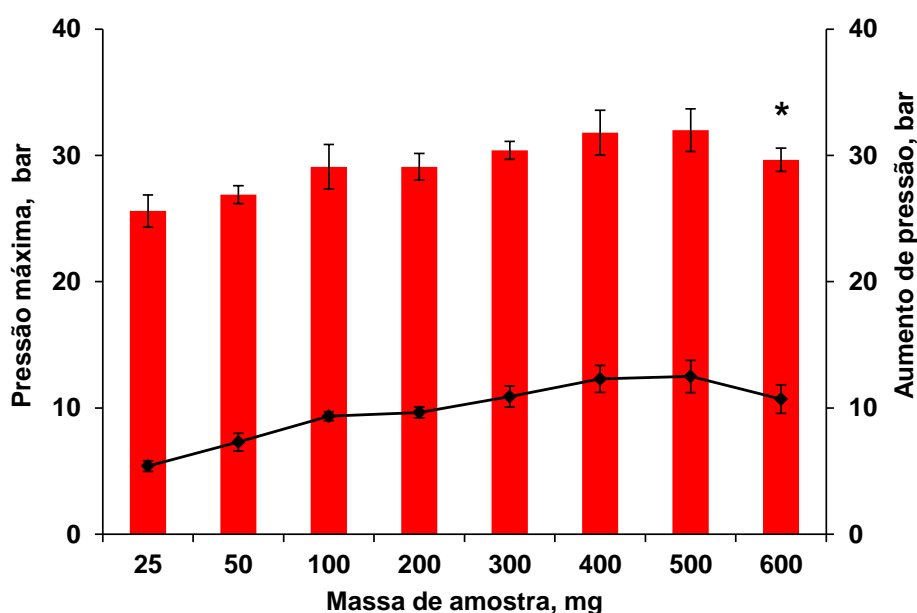
De maneira geral, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo método proposto, quando comparados com aqueles obtidos empregando o método de referência (MAWD) e pelas técnicas de NAA e DSS-HR-CS-GF AAS. Desta forma, o método da MAWD-SRC pode ser considerado adequado para a decomposição de CNTs para a posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.

### 4.3 Avaliação de parâmetros do método da MIC

Embora a MIC já tenha sido utilizada para decomposição de CNTs, nenhum trabalho avaliou a viabilidade de utilização deste método para posterior determinação de contaminantes inorgânicos como Al, Co, Cr, Fe, La, Mo e Ni, utilizados normalmente como catalisadores no processo de síntese dos CNTs, juntamente com contaminantes em baixa concentração, como As, Cd, Pb entre outros. Deste modo, o método de decomposição por MIC foi investigado para a decomposição de CNTs e posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS. Para isso, alguns parâmetros foram avaliados tais como a massa de CNT (25, 100, 250 e 500 mg), a solução absorvedora (1, 4, 7 e 14,4 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ou misturas de ácidos HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1 e 1+1), além do tempo para a etapa de refluxo (5, 10 e 15 min).

### 4.3.1 Determinação da massa máxima de amostra

Inicialmente, para a determinação da massa máxima de amostra passível de ser decomposta, respeitando a pressão máxima de operação do equipamento (80 bar), foi feita uma correlação entre a massa de amostra submetida à decomposição e a pressão obtida na combustão. Para isso, a massa de CNT variou de 25 a 500 mg e a pressão inicial de oxigênio foi mantida em 20 bar. Como iniciador da combustão foi utilizado  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $50 \mu\text{L}$ ), 6 mL de água como solução absorvedora e 1400 W de irradiação, durante 1 min. Primeiramente, os experimentos foram feitos utilizando um papel filtro na base do suporte de quartzo como auxiliar de combustão. No entanto, observou-se que, nestas condições, a amostra não sofria ignição. Dessa forma, foram feitos experimentos utilizando dois papéis filtro, sendo observada neste caso, a combustão da amostra. Para experimentos posteriores, dois papéis filtro foram utilizados para auxiliar no processo de combustão (juntamente com  $50 \mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os resultados obtidos estão mostrados no gráfico da Figura 17.



**Figura 17.** Pressão máxima (barras) e aumento de pressão (linhas) observadas em função da massa de CNT utilizada na decomposição por MIC ( $n=2$ ). \*Decomposição incompleta.

Como pode ser observado na Figura 17, para a decomposição de 500 mg de CNT, a pressão máxima foi de 32 bar, representando um aumento de pressão de 12 bar no momento da combustão. Dessa forma, sob essas condições, é possível considerar que a segurança do sistema é assegurada, devido à pressão máxima atingida representar apenas 40% do limite operacional do sistema (80 bar). Considerando o aumento de pressão observado quando 500 mg de CNT foi decomposto, foi avaliada a decomposição utilizando 600 mg de amostra. Entretanto, observa-se que, quando foram utilizados 600 mg, houve um decréscimo na pressão máxima atingida no momento da combustão (30 bar), uma vez que não houve decomposição completa da amostra. Assim, para experimentos posteriores, foram utilizados 500 mg de CNT.

#### **4.3.2 Avaliação da solução absorvedora**

Para a decomposição de CNTs por MIC, inicialmente utilizaram-se algumas condições, tais como solução absorvedora e tempo da etapa de refluxo, baseadas no trabalho previamente desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>. Dessa forma, foram utilizados 500 mg de CNT, 6 mL de uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 como solução absorvedora e 15 min de refluxo. Inicialmente, foram feitos experimentos utilizando duas amostras, denominadas CNT-1 e CNT-2, e os resultados obtidos após a MIC e determinação por ICP-OES e ICP-MS, foram comparados com os resultados obtidos através da decomposição por MAWD (Tabela 16).

**Tabela 16.** Comparação entre os resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs após MAWD e MIC (determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

| Analitos        | CNT-1             |                     | CNT-2             |                     |
|-----------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
|                 | MAWD <sup>c</sup> | MIC <sup>d</sup>    | MAWD <sup>c</sup> | MIC <sup>d</sup>    |
| Al <sup>a</sup> | 84,5 $\pm$ 6,2    | 67,1 $\pm$ 4,4      | 14,6 $\pm$ 1,0    | 9,28 $\pm$ 0,75     |
| As <sup>b</sup> | 0,295 $\pm$ 0,019 | < 1,79 <sup>a</sup> | 0,233 $\pm$ 0,017 | < 1,79 <sup>a</sup> |
| Ca <sup>a</sup> | 275 $\pm$ 25      | 271 $\pm$ 29        | 1460 $\pm$ 110    | 1430 $\pm$ 110      |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,009           | < 0,002             | < 0,009           | < 0,002             |
| Co <sup>a</sup> | 21,8 $\pm$ 1,4    | 19,8 $\pm$ 1,4      | 10,5 $\pm$ 0,8    | 10,7 $\pm$ 0,8      |
| Cr <sup>a</sup> | 12,7 $\pm$ 1,0    | 11,1 $\pm$ 0,7      | 731 $\pm$ 50      | 424 $\pm$ 33        |
| Fe <sup>a</sup> | 89,0 $\pm$ 5,9    | 93,5 $\pm$ 11,5     | 20,4 $\pm$ 2,3    | 15,4 $\pm$ 1,0      |
| La <sup>a</sup> | 21,6 $\pm$ 1,4    | 20,7 $\pm$ 1,6      | 23,6 $\pm$ 1,3    | 22,0 $\pm$ 1,6      |
| Mg <sup>a</sup> | 45,8 $\pm$ 3,4    | 40,6 $\pm$ 2,6      | 220 $\pm$ 17      | 171 $\pm$ 17        |
| Mn <sup>a</sup> | 1,95 $\pm$ 0,19   | 1,91 $\pm$ 0,13     | 1,16 $\pm$ 0,10   | 0,977 $\pm$ 0,092   |
| Mo <sup>a</sup> | 8,14 $\pm$ 0,55   | 7,73 $\pm$ 0,83     | 3,88 $\pm$ 0,30   | 3,72 $\pm$ 0,27     |
| Ni <sup>a</sup> | 20730 $\pm$ 1950  | 18730 $\pm$ 1840    | 17820 $\pm$ 1450  | 16710 $\pm$ 1130    |
| Pb <sup>a</sup> | 57,0 $\pm$ 4,0    | 57,1 $\pm$ 4,5      | 38,2 $\pm$ 2,5    | 35,2 $\pm$ 2,2      |
| V <sup>b</sup>  | < 0,037           | < 0,52 <sup>a</sup> | 0,463 $\pm$ 0,040 | < 0,52 <sup>a</sup> |
| Zn <sup>a</sup> | 120 $\pm$ 12      | 116 $\pm$ 10        | 121 $\pm$ 13      | 132 $\pm$ 15        |

<sup>c</sup> Decomposição de 160 mg de CNT, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

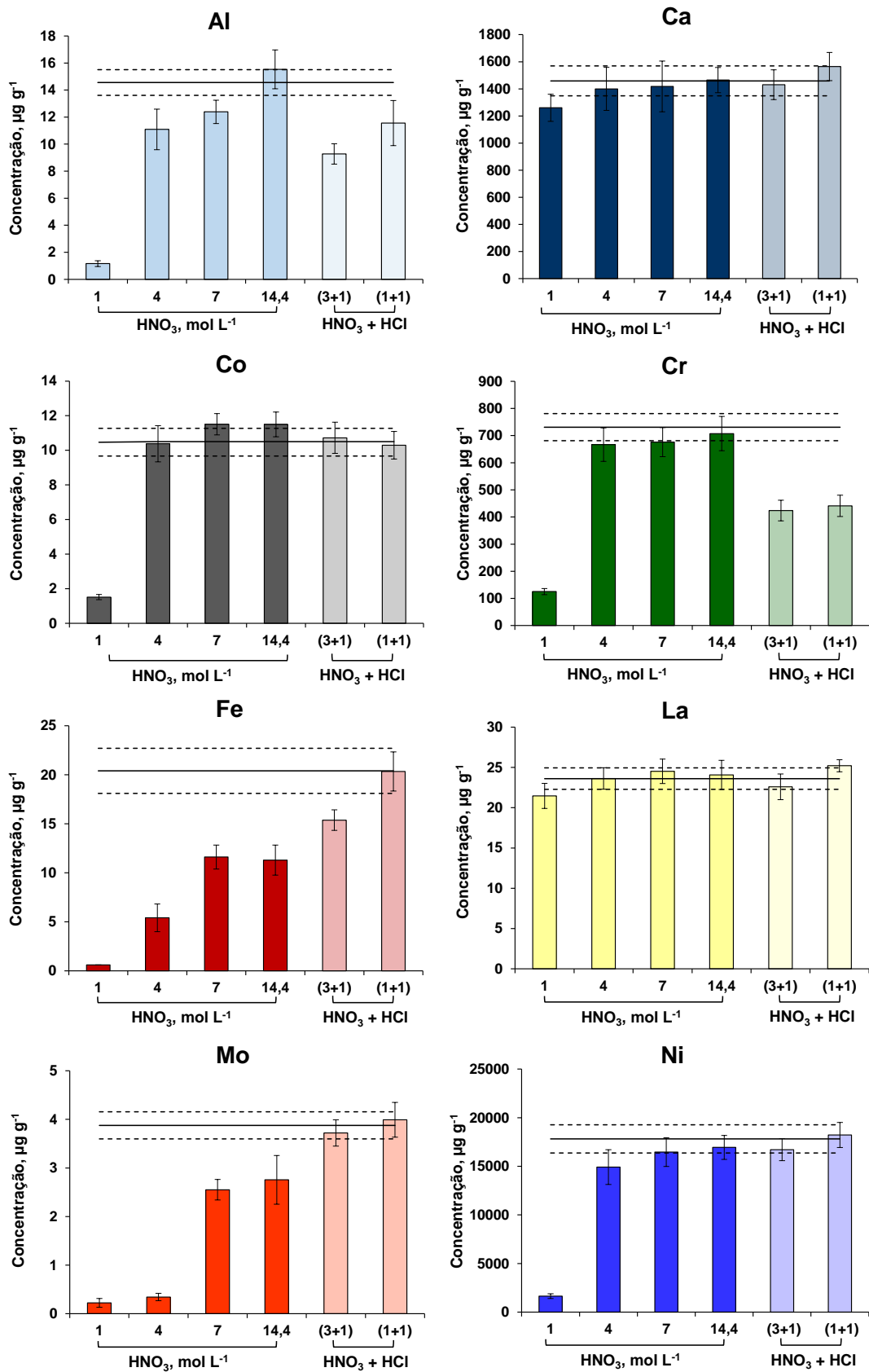
<sup>d</sup> Decomposição de 500 mg de CNT, solução absorvedora composta por uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1, 20 bar de oxigênio e 15 min de refluxo

Conforme os resultados da Tabela 16, não foi observada diferença (teste *t-student*) para Ca, Co, La, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn entre a MAWD e a MIC, para ambos os CNTs. Entretanto, os resultados obtidos para Al tanto para o CNT-1 quanto para o CNT-2, apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores de referência, obtidos pela MAWD. Ademais, para a amostra de CNT-2, a qual contém em geral, maior teor de contaminantes, observou-se diferença (teste *t-student*) entre os resultados obtidos utilizando a MIC para Cr, Fe e Mg e os valores de referência. Os resultados obtidos para As para ambos os CNTs empregando a MIC, foram menores que o limite de quantificação obtidos por ICP-OES, tendo em vista a utilização de HCl na composição da solução absorvedora. Para Cd, os resultados obtidos empregando a MAWD e a MIC foram menores que o LQ.

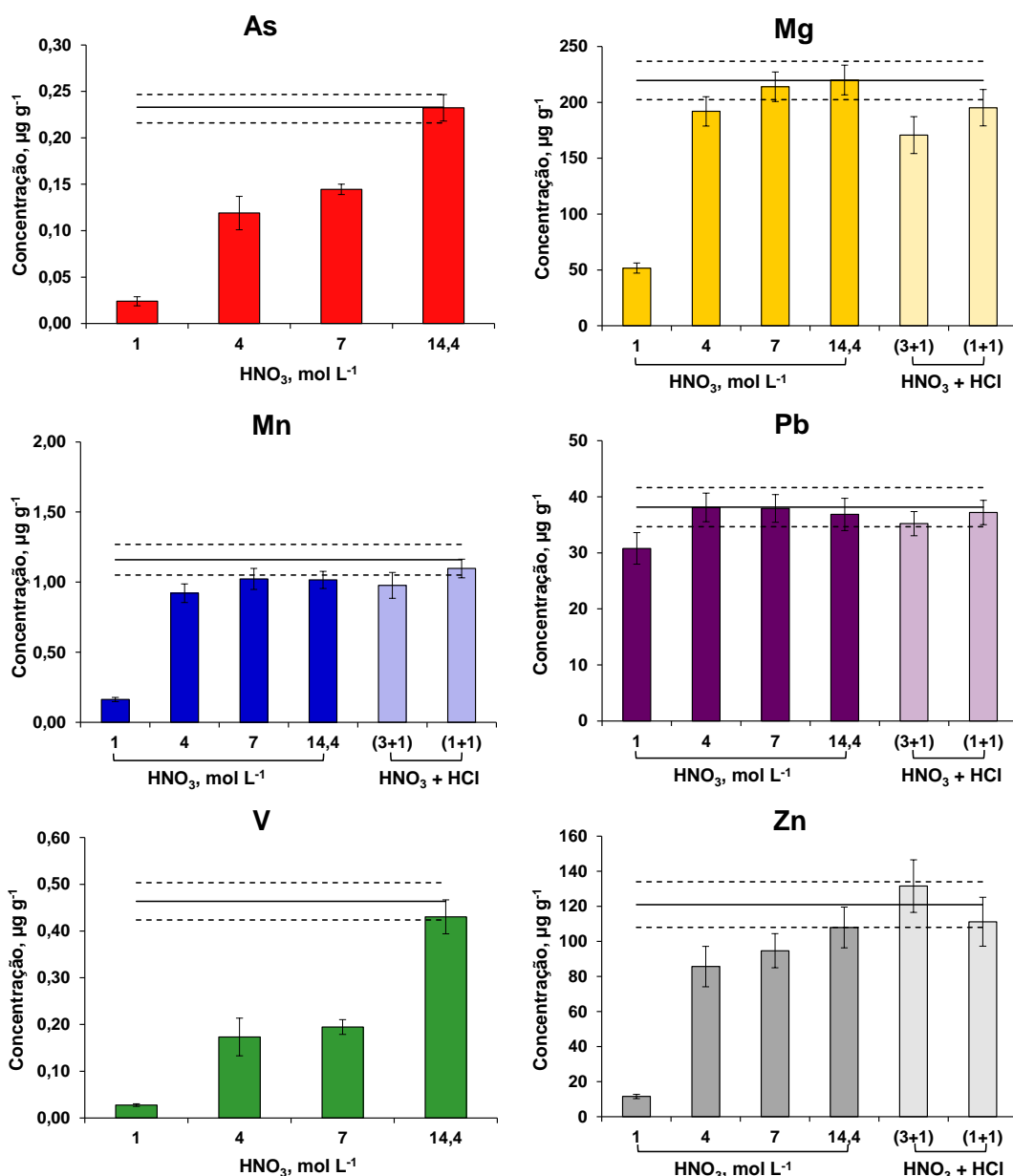
Tendo em vista a busca por uma condição que resultasse na recuperação quantitativa para todos os analitos, foram avaliados diferentes tipos de solução absorvedora. Em estudos previamente desenvolvidos utilizando a MIC para a decomposição de CNTs e amostras de matriz similar, como a grafite, é relatado o uso de soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  e misturas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  como solução absorvedora.<sup>10,24,70</sup> Neste trabalho, diversas soluções foram avaliadas, como  $\text{HNO}_3$  concentrado e diluído (1, 4, 7 mol  $\text{L}^{-1}$ , 6 mL) e soluções de  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 3+1 e 1+1 (6 mL). Este estudo foi feito utilizando a amostra de CNT-2, tendo em vista a diferença observada para Al, Cr, Fe e Mg. Nesse sentido, cabe salientar que a dificuldade de recuperação para Cr já foi relatada quando a MIC foi utilizada como método de decomposição.<sup>24,71</sup>

Os resultados para contaminantes inorgânicos no CNT-2, obtidos após a MIC empregando diversas soluções absorvedoras e determinação por ICP-OES e ICP-MS, estão mostrados na Figura 18 e na Figura 19. A escolha da solução absorvedora mais adequada foi feita comparando-se os resultados obtidos para o uso das diferentes soluções com os valores de referência. Cabe salientar que para As e V não foram avaliadas as soluções absorvedoras contendo  $\text{HCl}$ , tendo em vista a formação de espécies poliatômicas ( $\text{ArCl}$  e  $\text{ClO}$ ) que provocam interferências espectrais na determinação por ICP-MS. Além disso, as concentrações para estes elementos são baixas, menores que os LQs da ICP-OES.

Na Figura 18 e na Figura 19, a linha horizontal contínua representa o valor da média (para o método de referência, MAWD) com a soma do desvio padrão (linha tracejada superior) ou diminuição do desvio padrão (linha tracejada inferior).



**Figura 18.** Resultados obtidos para Al, Ca, Co, Cr, Fe, La, Mo e Ni para o CNT-2 após a MIC utilizando diferentes soluções absorvedoras (500 mg de CNT-2, 6 mL de solução absorvedora, 15 min de refluxo, n=3).



**Figura 19.** Resultados obtidos para As, Mg, Mn, Pb, V e Zn para o CNT-2 após a MIC, utilizando diferentes soluções absorvedoras (500 mg de CNT-2, 6 mL de solução absorvedora, 15 min de refluxo,  $n=3$ ).

Conforme pode ser observado na Figura 18 e na Figura 19, quando  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizado como solução absorvedora, os resultados obtidos apresentaram diferença (teste *t-student*) em relação aos valores de referência (MAWD), exceto para Ca e La. Os resultados obtidos para Al, As, Fe, Mo, V e Zn, apresentaram diferença (teste *t-student*) quando  $\text{HNO}_3$  4 e 7 mol  $\text{L}^{-1}$  foram utilizados. No entanto, quando  $\text{HNO}_3$  concentrado foi utilizado, os resultados obtidos não apresentaram diferença quando comparados com os valores de referência (MAWD)



para todos os elementos, exceto para Fe e Mo. Para Cd, os resultados obtidos, independente da solução absorvedora avaliada, foram menores que o LQ ( $< 0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Em relação aos resultados obtidos utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 3+1, foram observadas diferenças (teste *t-student*) para Al, Cr, Fe e Mg em comparação com os valores de referência. Entretanto, quando uma mistura de  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 1+1 foi utilizada, foram observadas diferenças (teste *t-student*) apenas para Al e Cr. Os demais elementos não sofreram influência devido ao uso de HCl.

Dentre as soluções absorvedoras avaliadas, foi possível observar que nenhuma foi adequada para a recuperação quantitativa de todos os analitos. Tendo em vista que os resultados obtidos para Al e Cr apresentaram diferenças (teste *t-student*) quando HCl foi utilizado na composição da solução absorvedora, aliado ao fato de que recuperações quantitativas foram obtidas para Fe e Mo somente na presença de HCl, buscou-se avaliar outros parâmetros objetivando a recuperação quantitativa de todos os analitos, na presença de HCl na composição da solução absorvedora.

#### 4.3.3 Avaliação do tempo de refluxo

Uma vez observado que os resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos para o CNT-2 obtidos após a MIC, mesmo utilizando diferentes soluções absorvedoras, apresentaram diferença significativa em relação aos valores de referência (MAWD), foi feito um experimento com o intuito de avaliar a influência do tempo de refluxo. Tendo em vista que a condição inicialmente utilizada foi feita com 15 min de refluxo, tempos de 5 e 10 min foram avaliados, utilizando 500 mg de CNT-2 e uma mistura de  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 3+1 como solução absorvedora. Os resultados estão mostrados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Resultados obtidos por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup> para contaminantes inorgânicos no CNT-2, utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 e tempos de 5, 10 ou 15 min de refluxo (valores em µg g<sup>-1</sup>, média ± desvio padrão, n=3).

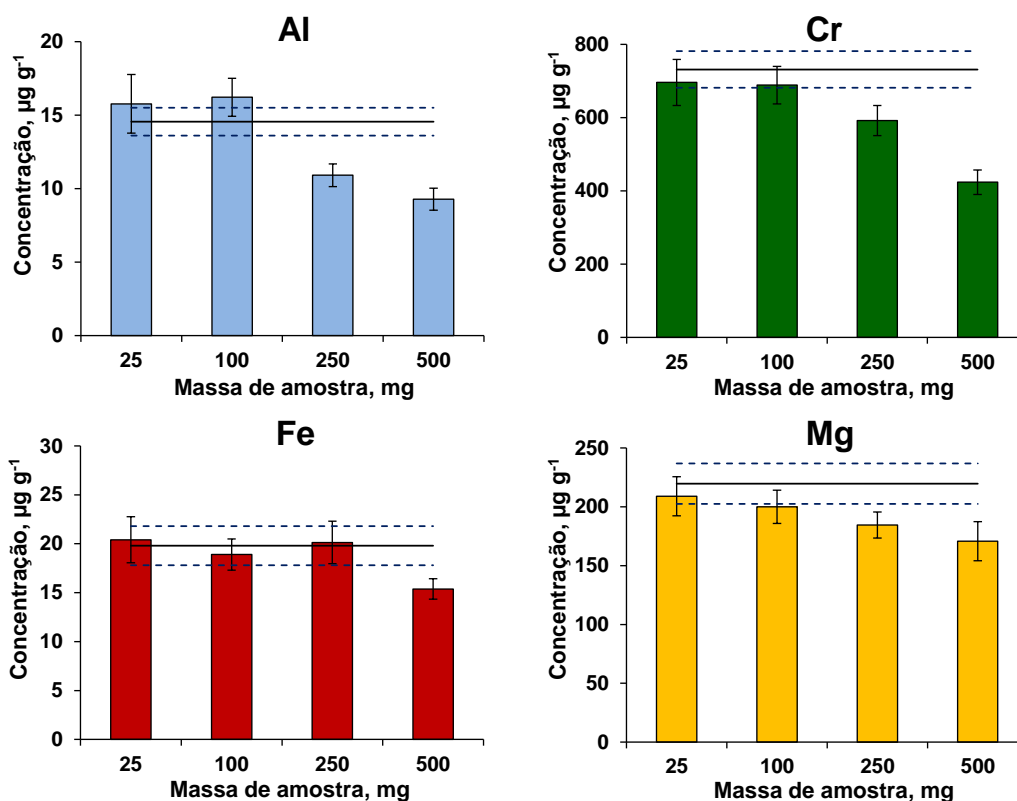
| Analitos        | Tempo de refluxo da MIC <sup>c</sup> |                     |                     | MAWD          |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------|
|                 | 5 min                                | 10 min              | 15 min              |               |
| Al <sup>a</sup> | 6,69 ± 0,53                          | 10,4 ± 1,4          | 9,28 ± 0,75         | 14,6 ± 1,0    |
| As <sup>b</sup> | < 1,79 <sup>a</sup>                  | < 1,79 <sup>a</sup> | < 1,79 <sup>a</sup> | 0,233 ± 0,017 |
| Ca <sup>a</sup> | 1460 ± 120                           | 1490 ± 130          | 1430 ± 110          | 1460 ± 110    |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,002                              | < 0,002             | < 0,002             | < 0,009       |
| Co <sup>a</sup> | 10,5 ± 0,9                           | 10,1 ± 0,8          | 10,7 ± 0,8          | 10,5 ± 0,8    |
| Cr <sup>a</sup> | 278 ± 22                             | 398 ± 35            | 424 ± 33            | 731 ± 50      |
| Fe <sup>a</sup> | 10,3 ± 1,0                           | 13,6 ± 1,2          | 15,4 ± 1,0          | 20,4 ± 2,3    |
| La <sup>a</sup> | 23,9 ± 1,6                           | 22,1 ± 1,5          | 22,0 ± 1,6          | 23,6 ± 1,3    |
| Mg <sup>a</sup> | 171 ± 13                             | 166 ± 16            | 171 ± 17            | 220 ± 17      |
| Mn <sup>a</sup> | 1,08 ± 0,07                          | 1,14 ± 0,07         | 0,977 ± 0,092       | 1,16 ± 0,10   |
| Mo <sup>a</sup> | 3,67 ± 0,24                          | 4,07 ± 0,46         | 3,72 ± 0,27         | 3,88 ± 0,30   |
| Ni <sup>a</sup> | 17670 ± 1400                         | 18050 ± 1520        | 16710 ± 1130        | 17820 ± 1450  |
| Pb <sup>a</sup> | 34,8 ± 2,5                           | 37,2 ± 2,4          | 35,2 ± 2,2          | 38,2 ± 2,5    |
| V <sup>b</sup>  | < 0,52 <sup>a</sup>                  | < 0,52 <sup>a</sup> | < 0,52 <sup>a</sup> | 0,463 ± 0,040 |
| Zn <sup>a</sup> | 106 ± 10                             | 108 ± 9             | 132 ± 15            | 121 ± 13      |

De acordo com a Tabela 17, foi possível observar que para Ca, Co, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn os resultados obtidos não apresentaram diferença (ANOVA) utilizando 5, 10 ou 15 min de refluxo. No entanto, para Al, Cr e Fe os resultados obtidos utilizando 5 min de refluxo foram inferiores e apresentaram diferença (ANOVA) quando comparados com os resultados obtidos utilizando 10 ou 15 min. De maneira geral, o aumento do tempo de refluxo da solução absorvedora influenciou na recuperação de alguns elementos como Al, Cr e Fe, enquanto que, para os demais elementos, tempos inferiores (de 5 ou 10 min) podem ser utilizados. Para estudos posteriores, o tempo de 15 min de refluxo foi mantido visando à recuperação quantitativa de todos os analitos.

#### 4.3.4 Avaliação dos parâmetros experimentais

Para este estudo, as condições iniciais baseadas no trabalho previamente desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup> foram novamente utilizadas. Dessa forma, a mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 foi mantida como solução absorvedora e 15 min foram utilizados na etapa de refluxo. No entanto, diferentemente do que foi feito nos experimentos da avaliação da solução absorvedora, nos quais foram utilizados 500 mg de CNT-2, neste estudo, foi avaliada a influência da massa de amostra, visto que, no trabalho desenvolvido por Grinberg *et al.*<sup>24</sup>, foram decompostos 25 mg de amostra.

As massas de amostra avaliadas neste estudo foram de 25, 100, 250 e 500 mg. Na Figura 20, a linha horizontal contínua representa o valor da média (para o método de referência, MAWD) e as linhas tracejadas representam a média com a soma do desvio padrão (linha superior) ou diminuição do desvio padrão (linha inferior). Dentre os analitos, somente os que apresentaram influência da massa de amostra estão mostrados na Figura 20.



**Figura 20.** Influência da massa de CNT-2 nos resultados para Al, Fe, Cr e Mg ( $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 3+1 como solução absorvedora, 15 min de refluxo,  $n=3$ ).

Conforme pode ser observado na Figura 20, os resultados obtidos para Al, Cr e Mg apresentaram diferenças (teste *t-student*) em comparação com os valores de referência, quando utilizados 250 e 500 mg de CNT. Para Fe, foi observada diferença (teste *t-student*) quando foram utilizados 500 mg, em relação ao valor de referência.

Adicionalmente, experimentos utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  na proporção 1+1 (portanto contendo maior quantidade de HCl) também foi avaliado, para 100 mg de CNT. Para comparação, os resultados obtidos para 100 e 500 mg de CNT-2 utilizando as soluções absorvedoras contendo  $\text{HNO}_3$  e HCl, estão mostrados na Tabela 18.

**Tabela 18.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs utilizando 100 ou 500 mg de CNT-2, e mistura ácida de HNO<sub>3</sub>+HCl como solução absorvedora para decomposição por MIC (determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, valores em µg g<sup>-1</sup>, média ± desvio padrão, n=3).

| Analitos        | Solução absorvedora para MIC             |                     |  |                      | MAWD          |
|-----------------|--|---------------------|--|----------------------|---------------|
|                 | HNO <sub>3</sub> +HCl (3+1) <sup>c</sup> |                     | HNO <sub>3</sub> +HCl (1+1) <sup>c</sup> |                      |               |
|                 | 100 mg                                   | 500 mg              | 100 mg                                   | 500 mg               |               |
| Al <sup>a</sup> | 16,2 ± 1,3                               | 9,28 ± 0,75         | 13,0 ± 1,5                               | 11,6 ± 1,7           | 14,6 ± 1,0    |
| As <sup>b</sup> | < 8,95 <sup>a</sup>                      | < 1,79 <sup>a</sup> | < 9,05 <sup>a</sup>                      | < 1,81 <sup>a</sup>  | 0,233 ± 0,017 |
| Ca <sup>a</sup> | 1470 ± 150                               | 1430 ± 110          | 1466 ± 71                                | 1560 ± 100           | 1460 ± 110    |
| Cd <sup>b</sup> | <0,011                                   | < 0,002             | < 0,018                                  | < 0,004              | < 0,009       |
| Co <sup>a</sup> | 9,98 ± 0,76                              | 10,7 ± 0,8          | 9,65 ± 0,62                              | 10,3 ± 0,7           | 10,5 ± 0,8    |
| Cr <sup>a</sup> | 689 ± 63                                 | 424 ± 33            | 688 ± 56                                 | 411 ± 39             | 731 ± 50      |
| Fe <sup>a</sup> | 18,9 ± 1,6                               | 15,4 ± 1,0          | 19,0 ± 0,9                               | 20,3 ± 2,0           | 20,4 ± 2,3    |
| La <sup>a</sup> | 21,3 ± 1,3                               | 22,0 ± 1,6          | 22,5 ± 1,8                               | 24,5 ± 1,6           | 23,6 ± 1,3    |
| Mg <sup>a</sup> | 200 ± 14                                 | 171 ± 17            | 214 ± 16                                 | 186 ± 16             | 220 ± 17      |
| Mn <sup>a</sup> | 1,08 ± 0,10                              | 0,977 ± 0,092       | 0,998 ± 0,076                            | 1,16 ± 0,11          | 1,16 ± 0,10   |
| Mo <sup>a</sup> | 3,78 ± 0,21                              | 3,72 ± 0,27         | 3,88 ± 0,23                              | 3,99 ± 0,36          | 3,88 ± 0,30   |
| Ni <sup>a</sup> | 16370 ± 1170                             | 15850 ± 1030        | 16140 ± 1910                             | 18220 ± 1290         | 17820 ± 1450  |
| Pb <sup>a</sup> | 37,6 ± 2,8                               | 35,2 ± 2,2          | 38,5 ± 2,4                               | 37,2 ± 2,2           | 38,2 ± 2,5    |
| V <sup>b</sup>  | < 2,61 <sup>a</sup>                      | < 0,52 <sup>a</sup> | < 4,05 <sup>a</sup>                      | < 0,809 <sup>a</sup> | 0,463 ± 0,040 |
| Zn <sup>a</sup> | 120 ± 11                                 | 132 ± 15            | 117 ± 10                                 | 111 ± 14             | 121 ± 13      |

<sup>c</sup> Resultados obtidos usando 20 bar de oxigênio e 15 min de refluxo;

Com base nos resultados mostrados na Tabela 18, mesmo utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 1+1, a mesma influência da massa de amostra foi observada para Al, Cr e Mg. No entanto, para Fe e Mg os resultados obtidos utilizando 100 e 500 mg de amostra, não apresentaram diferença (teste *t-student*) entre si e em relação ao valor de referência. Isto vai ao encontro de relatos da literatura que demonstram a necessidade de maiores quantidades de HCl na composição da solução absorvedora, principalmente para Fe.

Com base nos resultados obtidos com o aumento da quantidade de HCl na composição da solução absorvedora, um experimento adicional foi feito empregando água régia (HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 1+3) como solução absorvedora. Entretanto, para a decomposição de 500 mg de CNT-2, foi observada uma recuperação ainda pior para Cr e Mg, o que sugere que maiores quantidades de HCl não são uma

alternativa para assegurar a recuperação completa. Além disso, cabe destacar que o uso de uma maior quantidade de HCl na composição da solução absorvedora, impossibilitou a determinação de Al, devido à presença deste elemento como contaminante no HCl.

Para complementar este estudo, foi feito um experimento utilizando 500 mg de CNT-2 e o dobro do volume de solução absorvedora (12 mL da solução HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 1+1). Contudo, os resultados obtidos para Cr e Mg não sofreram influência do uso de maior volume de solução.

Uma vez observada a influência da massa de amostra, e visando a recuperação quantitativa de todos os analitos em uma única solução absorvedora, foi escolhida como condição de compromisso, o uso de uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 como solução absorvedora e 100 mg de CNT para decomposição por MIC. A escolha da mistura de solução absorvedora 3+1 foi feita, principalmente, por utilizar um menor volume de HCl, o qual pode conter maior teor de contaminantes como, por exemplo, Al, Ca, Fe e Pb bem como, para redução de interferências.

#### **4.3.5 Avaliação da exatidão**

Para avaliar a exatidão do método proposto, os resultados foram comparados com os obtidos por MAWD. Ensaios de recuperação também foram avaliados, sendo neste caso, adicionados volumes conhecidos de solução sobre o comprimido da amostra, previamente à etapa de combustão. Adicionalmente, os resultados obtidos para alguns elementos foram comparados com aqueles obtidos empregando a DSS-HR-CS-GF AAS. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos no CNT-2 usando MIC e MAWD seguida da determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup> e por DSS-HR-CS- GF AAS (valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão,  $n \geq 3$ ).

| Analitos        | MIC <sup>c</sup>    | MAWD              | DSS-HR-CS-<br>GF AAS | Recuperação<br>(MIC, %) |
|-----------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|
| Al <sup>a</sup> | 16,2 $\pm$ 1,3      | 14,6 $\pm$ 1,0    | -                    | 95                      |
| As <sup>b</sup> | < 8,95 <sup>a</sup> | 0,233 $\pm$ 0,017 | -                    | -                       |
| Ca <sup>a</sup> | 1470 $\pm$ 150      | 1460 $\pm$ 110    | -                    | -                       |
| Cd <sup>b</sup> | <0,011              | < 0,009           | -                    | 98                      |
| Co <sup>a</sup> | 9,98 $\pm$ 0,76     | 10,5 $\pm$ 0,8    | 8,44 $\pm$ 0,97      | 93                      |
| Cr <sup>a</sup> | 689 $\pm$ 63        | 731 $\pm$ 50      | 748 $\pm$ 59         | -                       |
| Fe <sup>a</sup> | 18,9 $\pm$ 1,6      | 20,4 $\pm$ 2,3    | 18,9 $\pm$ 2,2       | 96                      |
| La <sup>a</sup> | 21,2 $\pm$ 1,6      | 23,6 $\pm$ 1,3    | -                    | 92                      |
| Mg <sup>a</sup> | 200 $\pm$ 14        | 220 $\pm$ 17      | -                    | 93                      |
| Mn <sup>a</sup> | 1,08 $\pm$ 0,10     | 1,16 $\pm$ 0,11   | 1,00 $\pm$ 0,08      | 94                      |
| Mo <sup>a</sup> | 3,78 $\pm$ 0,21     | 3,88 $\pm$ 0,30   | -                    | 95                      |
| Ni <sup>a</sup> | 16370 $\pm$ 1170    | 17820 $\pm$ 1450  | -                    | -                       |
| Pb <sup>a</sup> | 37,6 $\pm$ 2,8      | 38,2 $\pm$ 2,5    | 42,8 $\pm$ 4,1       | 94                      |
| V <sup>b</sup>  | < 2,61 <sup>a</sup> | 0,463 $\pm$ 0,040 | -                    | -                       |
| Zn <sup>a</sup> | 120 $\pm$ 11        | 121 $\pm$ 13      | -                    | 99                      |

<sup>c</sup> 100 mg, 6 mL de HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1), 15 min de refluxo + 20 min de arrefecimento

É possível observar que os resultados obtidos por MIC não apresentaram diferença (teste *t-student*) quando comparados com os valores de referência obtidos pela MAWD. Para os analitos que foram quantificados empregando a DSS-HR-CS-GF AAS, não foi observada diferença (ANOVA) em comparação com os resultados obtidos por MIC, MAWD e DSS-HR-CS-GF AAS. Ademais, recuperações na faixa de 92 a 98% foram obtidas para todos os analitos através de ensaios de recuperação. Tais resultados comprovam a exatidão do método proposto, demonstrando que a MIC, desde que conduzida sob condições otimizadas, pode ser utilizada para decomposição de CNTs para posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.

#### **4.4 Comparação dos métodos avaliados para a decomposição de CNTs**

Após a otimização de parâmetros da MAWD-SRC e da MIC as amostras CNT-1 e CNT-2 foram decompostas utilizando ambos os métodos. Os resultados obtidos para os contaminantes inorgânicos em CNTs empregando a MAWD-SRC e a MIC e posterior determinação por ICP-OES e ICP-MS estão mostrados na Tabela 20. Os valores obtidos por MAWD estão também mostrados para comparação.



**Tabela 20.** Resultados obtidos para contaminantes inorgânicos em CNTs empregando MAWD, MAWD-SRC e MIC (determinação por ICP-OES<sup>a</sup> e ICP-MS<sup>b</sup>, valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , média  $\pm$  desvio padrão, n=3).

| Analitos        | CNT-1                 |                     |                   | CNT-2                 |                     |                   |
|-----------------|-----------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|
|                 | MAWD-SRC <sup>c</sup> | MIC <sup>d</sup>    | MAWD <sup>e</sup> | MAWD-SRC <sup>c</sup> | MIC <sup>d</sup>    | MAWD <sup>e</sup> |
| Al <sup>a</sup> | 84,4 $\pm$ 8,3        | 85,0 $\pm$ 7,8      | 84,5 $\pm$ 6,2    | 15,6 $\pm$ 1,2        | 16,2 $\pm$ 1,3      | 14,6 $\pm$ 1,0    |
| As <sup>b</sup> | 0,265 $\pm$ 0,020     | < 8,95 <sup>a</sup> | 0,295 $\pm$ 0,019 | 0,209 $\pm$ 0,020     | < 8,95 <sup>a</sup> | 0,233 $\pm$ 0,017 |
| Ca <sup>a</sup> | 283 $\pm$ 28          | 280 $\pm$ 25        | 275 $\pm$ 25      | 1455 $\pm$ 110        | 1470 $\pm$ 150      | 1460 $\pm$ 110    |
| Cd <sup>b</sup> | < 0,007               | < 0,011             | < 0,009           | < 0,007               | < 0,011             | < 0,009           |
| Co <sup>a</sup> | 22,2 $\pm$ 2,0        | 20,9 $\pm$ 2,0      | 21,8 $\pm$ 1,4    | 9,72 $\pm$ 0,83       | 9,98 $\pm$ 0,76     | 10,5 $\pm$ 0,8    |
| Cr <sup>a</sup> | 11,8 $\pm$ 1,0        | 12,5 $\pm$ 1,0      | 12,7 $\pm$ 1,0    | 683 $\pm$ 62          | 689 $\pm$ 63        | 731 $\pm$ 50      |
| Fe <sup>a</sup> | 83,3 $\pm$ 8,2        | 80,1 $\pm$ 7,5      | 89,0 $\pm$ 5,9    | 18,3 $\pm$ 1,5        | 18,9 $\pm$ 1,6      | 20,4 $\pm$ 2,3    |
| La <sup>a</sup> | 21,8 $\pm$ 1,6        | 21,0 $\pm$ 1,7      | 21,6 $\pm$ 1,4    | 21,6 $\pm$ 1,6        | 21,2 $\pm$ 1,6      | 23,6 $\pm$ 1,3    |
| Mg <sup>a</sup> | 45,0 $\pm$ 2,6        | 48,6 $\pm$ 4,2      | 45,8 $\pm$ 3,4    | 200 $\pm$ 17          | 200 $\pm$ 14        | 220 $\pm$ 17      |
| Mn <sup>a</sup> | 1,90 $\pm$ 0,12       | 1,79 $\pm$ 0,13     | 1,95 $\pm$ 0,19   | 1,05 $\pm$ 0,10       | 1,08 $\pm$ 0,10     | 1,16 $\pm$ 0,11   |
| Mo <sup>a</sup> | 7,93 $\pm$ 0,51       | 7,50 $\pm$ 0,50     | 8,14 $\pm$ 0,55   | 3,90 $\pm$ 0,32       | 3,78 $\pm$ 0,21     | 3,88 $\pm$ 0,30   |
| Ni <sup>a</sup> | 21210 $\pm$ 1820      | 18960 $\pm$ 2010    | 20730 $\pm$ 1950  | 15560 $\pm$ 1320      | 16370 $\pm$ 1170    | 17820 $\pm$ 1450  |
| Pb <sup>a</sup> | 58,8 $\pm$ 3,0        | 55,2 $\pm$ 4,1      | 57,0 $\pm$ 4,0    | 36,7 $\pm$ 3,0        | 37,6 $\pm$ 2,8      | 38,2 $\pm$ 2,5    |
| V <sup>b</sup>  | 0,098 $\pm$ 0,010     | < 2,61 <sup>a</sup> | 0,108 $\pm$ 0,010 | 0,422 $\pm$ 0,027     | < 2,61 <sup>a</sup> | 0,463 $\pm$ 0,040 |
| Zn <sup>a</sup> | 126 $\pm$ 11          | 129 $\pm$ 11        | 120 $\pm$ 12      | 118 $\pm$ 12          | 120 $\pm$ 11        | 121 $\pm$ 13      |

<sup>c</sup> 275 mg, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 65 min + 40 min de arrefecimento

<sup>d</sup> 100 mg, 6 mL de HNO<sub>3</sub>+HCl (3+1), 15 min de refluxo + 20 min de arrefecimento

<sup>e</sup> 160 mg, 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 65 min + 20 min de arrefecimento

De acordo com a Tabela 20, não foi observada diferença (ANOVA) entre os resultados obtidos para ambas as amostras empregando a MAWD-SRC, a MIC e a MAWD (valores de referência). Dessa forma, os três métodos: MAWD-SRC, MIC e MAWD podem ser considerados adequados para os objetivos deste trabalho. Assim, para a escolha do método a ser utilizado, o analista deve considerar alguns parâmetros, tais como disponibilidade de instrumentação, limites de detecção necessários, dentre outros.

Na Tabela 21 são apresentados alguns parâmetros inerentes aos métodos de decomposição utilizados neste trabalho, para fins de comparação. Dentre os três métodos apresentados, a MAWD foi utilizada como método de referência, sendo neste caso, avaliada somente a massa máxima de amostra passível de ser decomposta. Os limites de quantificação (LQs) expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  obtidos para cada método, foram calculados a partir do desvio-padrão de 10 leituras do branco, multiplicado por 10 e acrescido das concentrações dos brancos, levando-se em consideração a massa máxima de amostra passível de ser decomposta e o volume final de solução (25 mL). Para As, Cd e V os LQs foram obtidos por ICP-MS, no entanto, no método da MIC, os LQs para As e V foram obtidos por ICP-OES, uma vez que HCl foi utilizado na composição da solução absorvedora, inviabilizando o uso da ICP-MS.

**Tabela 21.** Resumo dos parâmetros dos métodos de decomposição para CNTs avaliados neste trabalho: MAWD, MAWD-SRC e MIC.

| Parâmetro                                      | Método de decomposição   |  |   |
|--|--|--|---|
|  | MAWD   | MAWD-SRC   | MIC   |
| Massa de amostra                               | 160 mg   | 275 mg   | 100 mg  |
| Reagentes                                      | 6 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup><br>0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% | 6 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup><br>0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% | 4,5 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup><br>1,5 mL de HCl 12,1 mol L <sup>-1</sup><br>0,05 mL de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> |
| Tempo total do procedimento                    | 85 min   | 105 min  | 35 min  |
| Número de replicatas por ciclo de decomposição | 8  | 5  | 8   |
| LQ*  |  |  |   |
| Al <sup>a</sup>                                | 4,77   | 2,52   | 7,14  |
| As <sup>b</sup>                                | 0,020  | 0,010  | 8,95 <sup>a</sup>   |
| Ca <sup>a</sup>                                | 17,0   | 8,24   | 14,0  |
| Cd <sup>b</sup>                                | 0,009  | 0,007  | 0,011   |
| Co <sup>a</sup>                                | 0,538  | 0,320  | 0,955   |
| Cr <sup>a</sup>                                | 0,478  | 0,519  | 0,902   |
| Fe <sup>a</sup>                                | 0,649  | 0,714  | 1,96  |
| La <sup>a</sup>                                | 0,772  | 0,497  | 0,912   |
| Mg <sup>a</sup>                                | 0,834  | 0,704  | 2,18  |
| Mn <sup>a</sup>                                | 0,310  | 0,117  | 0,349   |
| Mo <sup>a</sup>                                | 1,05   | 0,513  | 2,59  |
| Ni <sup>a</sup>                                | 1,97   | 0,409  | 2,94  |
| Pb <sup>a</sup>                                | 5,07   | 3,57   | 8,29  |
| V <sup>b</sup>                                 | 0,037  | 0,013  | 2,61 <sup>a</sup>   |
| Zn <sup>a</sup>                                | 1,13   | 0,875  | 4,95  |

\* Limite de quantificação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); <sup>a</sup> Resultados obtidos por ICP-OES; <sup>b</sup> Resultados obtidos por ICP-MS

Conforme pode ser observado na Tabela 21, a MAWD-SRC possibilita que até 275 mg sejam decompostos, o que é uma vantagem frente ao método da MAWD e da MIC visto que, a decomposição de massas maiores possibilita a obtenção de menores LQs. Em relação ao método da MIC, é importante ressaltar que, a diminuição da massa de amostra para 100 mg foi feita visando a recuperação quantitativa de todos os analitos. Conforme discutido no item 4.3.4, a influência da massa de amostra só foi observada para Al, Cr, Fe e Mg, sendo possível, quando necessário, a utilização de massas de até 500 mg para os demais elementos. Outro aspecto importante a considerar quando do uso da MIC, é o LQ relativamente alto obtido para As e V, devido a presença de HCl na solução absorvedora. Contudo uma vez que estes elementos são normalmente encontrados em baixa concentração, há a possibilidade da decomposição de 500 mg de CNT utilizando somente HNO<sub>3</sub> concentrado como solução absorvedora. Empregando tais condições, os LQs para As e V obtidos por ICP-MS foram de 0,008 e 0,012 µg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Com relação ao tempo do procedimento, a MIC é mais rápida, tendo duração de 35 minutos, considerando 15 minutos do programa de irradiação (combustão + refluxo) e 20 minutos para o arrefecimento. Por sua vez, o procedimento da MAWD, tem duração de 85 minutos (65 minutos do programa de irradiação + 20 minutos para o arrefecimento) e a MAWD-SRC tem duração de 105 min (65 min do programa de irradiação + 40 min de arrefecimento). Em relação à frequência analítica, até 8 replicatas podem ser decompostas por ciclo empregando a MAWD e a MIC, enquanto que nas decomposições empregando a MAWD-SRC, até 5 replicatas podem ser decompostas por ciclo.

Quando comparados os LQs dos métodos avaliados, de maneira geral, pode-se observar que os LQs obtidos pela MAWD-SRC são menores quando comparados aos demais métodos, visto que, massas maiores de amostra podem ser decompostas. Além disso, no caso da MIC, os níveis de contaminação dos brancos foram maiores para alguns elementos (por exemplo, Al, Ca, Fe e Pb) devido a presença do HCl na composição da solução absorvedora.

## 5 CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que o método de MAWD-SRC e de MIC, podem ser aplicados para a decomposição de CNTs e posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS.

A MAWD-SRC proporcionou a decomposição de até 275 mg de CNT utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solução de decomposição, empregando um programa de irradiação com tempo total de 65 min (35 min na temperatura máxima de 270 °C). Os resultados obtidos após a decomposição dos CNTs por MAWD-SRC e determinação dos contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS, não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com os resultados obtidos empregando o método de referência (MAWD), NAA e DSS-HR-CS-GF AAS. Além disso, os resultados obtidos não apresentaram diferença estatística significativa em relação aos valores certificados para CRM de SWCNT. Cabe salientar que a massa de CNT passível de ser decomposta por MAWD-SRC (275 mg) foi considerada um diferencial, quando comparado com outros métodos de decomposição por via úmida relatados na literatura, onde normalmente a massa de amostra é limitada a até 25 mg.

Com relação a MIC, para a recuperação quantitativa de todos os analitos, foram necessários 15 min de refluxo, uma mistura de HNO<sub>3</sub>+HCl na proporção 3+1 como solução absorvedora, para a decomposição de 100 mg de CNT. É importante ressaltar que a utilização de 100 mg de CNT foi estabelecida devido a influência da massa de amostra observada para Al, Cr, Fe e Mg, sendo possível, a utilização de massas de até 500 mg de CNT para a determinação dos demais analitos. Utilizando as condições otimizadas, os resultados obtidos empregando o método da MIC não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com os resultados obtidos pelo método de referência (MAWD) e por DSS-HR-CS-GF AAS. Cabe destacar que, apesar dos elevados LQs obtidos para As e V devido a presença de HCl na composição da solução absorvedora, há a possibilidade da

decomposição de 500 mg de CNT utilizando somente HNO<sub>3</sub> concentrado como solução absorvedora.

Apesar da comprovada adequabilidade dos métodos propostos para a decomposição de CNTs e posterior determinação de contaminantes inorgânicos por ICP-OES e ICP-MS, algumas considerações importantes devem ser feitas a respeito do desenvolvimento de métodos analíticos devido às particularidades dos CNTs. Um dos principais problemas para a avaliação de métodos de preparo de amostra para CNT está relacionado com a baixa disponibilidade de amostra e relativo alto custo deste tipo de material. A carência de CRMs, o elevado custo do único CRM disponível e inexistência de normas de referência, também dificultam a avaliação de novos métodos. Além disso, o desenvolvimento de métodos de decomposição é dificultado, pela diferença no tipo e na concentração de catalisador(es) presentes num dado CNT, o que faz com que a exatidão não seja garantida, nas mesmas condições, para amostras de composição distinta. Isso foi evidenciado uma vez que para a determinação dos contaminantes inorgânicos (normalmente em baixas concentrações) e dos resíduos de catalisadores (presentes em elevadas concentrações) foi necessário utilizar procedimentos de descontaminação eficientes, a fim de evitar contaminações cruzadas entre as decomposições. De maneira geral, após a avaliação detalhada dos parâmetros e estabelecimento das condições ótimas, a MAWD-SRC e a MIC podem ser propostas como alternativas viáveis para a análise de rotina de CNTs.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
2. Liu, Z., Zhou, X., Qian, Y., Synthetic methodologies for carbon nanomaterials, *Advanced Materials* 22 (2010) 1963-1966.
3. Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., Atieh, M. A., Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology* 157 (2016) 141-161.
4. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M., Chemistry of carbon nanotubes, *Chemical Reviews* 106 (2006) 1105-1136.
5. Burchell, T. D., Carbon materials for advanced technologies, Elsevier, Oxford, 1999, pp. 540.
6. Dresselhaus, M. S. D., G.; Eklund, P. C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 965.
7. MacKenzie, K., Dunens, O., Harris, A. T., A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 209-222.
8. Ramesh, P., Okazaki, T., Sugai, T., Kimura, J., Kishi, N., Sato, K., Ozeki, Y., Shinohara, H., Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica, *Chemical Physics Letters* 418 (2006) 408-412.
9. Pumera, M., Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets, *Langmuir* 23 (2007) 6453-6458.
10. Mortari, S. R., Cocco, C. R., Bartz, F. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La- and Ni-based carbon nanotubes, *Analytical Chemistry* 82 (2010) 4298-4303.
11. Trojanowicz, M., Analytical applications of carbon nanotubes: A review, *Trends in Analytical Chemistry* 25 (2006) 480-489.
12. Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., Arepalli, S., Hunter, R. L., A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Critical Reviews in Toxicology* 36 (2006) 189-217.
13. Liu, X., Guo, L., Morris, D., Kane, A. B., Hurt, R. H., Targeted removal of bioavailable metal as a detoxification strategy for carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 489-500.
14. Muller, J., Huaux, F., Lison, D., Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be?, *Carbon* 44 (2006) 1048-1056.
15. Dhawan, A., Sharma, V., Toxicity assessment of nanomaterials: methods and challenges, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010) 589-605.

16. Vitkina, T. I., Yankova, V. I., Gvozdenko, T. A., Kuznetsov, V. L., Krasnikov, D. V., Nazarenko, A. V., Chaika, V. V., Smagin, S. V., Tsatsakis, A. M., Engin, A. B., Karakitsios, S. P., Sarigiannis, D. A., Golokhvast, K. S., The impact of multi-walled carbon nanotubes with different amount of metallic impurities on immunometabolic parameters in healthy volunteers, *Food and Chemical Toxicology* 87 (2016) 138-147.
17. Lam, C.-W., James, J. T., McCluskey, R., Hunter, R. L., Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation, *Toxicological Sciences* 77 (2004) 126-134.
18. Kagan, V. E., Tyurina, Y. Y., Tyurin, V. A., Konduru, N. V., Potapovich, A. I., Osipov, A. N., Kisin, E. R., Schwegler-Berry, D., Mercer, R., Castranova, V., Shvedova, A. A., Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: Role of iron, *Toxicology Letters* 165 (2006) 88-100.
19. Pulskamp, K., Diabate, S., Krug, H. F., Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants, *Toxicology Letters* 168 (2007) 58-74.
20. Zeisler, R., Paul, R. L., Oflaz Spatz, R., Yu, L. L., Mann, J. L., Kelly, W. R., Lang, B. E., Leigh, S. D., Fagan, J., Elemental analysis of a single-wall carbon nanotube candidate reference material, *Analytical and bioanalytical chemistry* 399 (2011) 509-517.
21. Yang, K. X., Kitto, M. E., Orsini, J. P., Swami, K., Beach, S. E., Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICP MS, ICP OES, and instrument neutron activation analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1290-1297.
22. Mello, P. A., Rodrigues, L. F., Nunes, M. A. G., Mattos, J. C. P., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metal impurities in carbon nanotubes by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 1040-1049.
23. Ge, C., Lao, F., Li, W., Li, Y., Chen, C., Qiu, Y., Mao, X., Li, B., Chai, Z., Zhao, Y., Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: Efficacy of different pretreatment protocols for ICP MS spectroscopy, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 9426-9434.
24. Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Diehl, L. O., Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Comparison of sample digestion techniques for the determination of trace and residual catalyst metal content in single-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 89-94.
25. Souza Filho, A. G., Fagan, S. B., Funcionalização de nanotubos de carbono, *Química Nova* 30 (2007) 1695-1703.
26. Zarbin, A. J. G., Química de (nano)materiais, *Química Nova* 30 (2007) 1469-1479.
27. Zarbin, A. J. G., Oliveira, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, *Química Nova* 36 (2013) 1533-1539.
28. Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionic, M., Forro, L., Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth, *Materials* 3 (2010) 4871.
29. Shah, K. A., Tali, B. A., Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates, *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016) 67-82.



30. Braun, T., Rausch, H., Biro, L. P., Konya, Z., Kiricsi, I., Determination of traces of elemental impurities in single walled (SWNT) and multi walled (MWNT) pristine and purified carbon nanotubes by instrumental neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 262 (2004) 31-34.
31. Hou, P.-X., Liu, C., Cheng, H.-M., Purification of carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 2003-2025.
32. Ko, F.-H., Lee, C.-Y., Ko, C.-J., Chu, T.-C., Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel, *Carbon* 43 (2005) 727-733.
33. Liu, J., Harris, A. T., Microwave-assisted acid digestion of alumina-supported carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 602-608.
34. Resano, M., Bolea-Fernandez, E., Mozas, E., Florez, M. R., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (2013) 657-665.
35. Greenberg, R. R., Bode, P., Fernandes, E. A. N., Neutron activation analysis: A primary method of measurement, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 193-241.
36. Banks, C. E., Crossley, A., Salter, C., Wilkins, S. J., Compton, R. G., Carbon nanotubes contain metal impurities which are responsible for the "electrocatalysis" seen at some nanotube-modified electrodes, *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006) 2533-2537.
37. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.
38. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Microchimica Acta* 104 (1991) 445-455.
39. Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z, Capítulo 7-Decomposição de materiais orgânicos por via úmida, Krug, F. J (Ed.), Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, USP, Piracicaba, 2008, pp. 252-275.
40. Matusiewicz, H., Wet digestion methods, Z. Mester, R. E. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier Science, 2003, pp. 193-210.
41. Knapp, G., Grillo, A., A high-pressure asher for trace analysis, *American Laboratory* 18 (1986) 76-79.
42. Mello, P. A., Barin, J. S., Guarnieri, R. A, Capítulo 2 - Microwave heating, Flores, E. M. M (Ed.) Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 59-75.
43. Milestone Srl, UltraWAVE, Manual do operador, 2013.
44. Nobrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., Jordao, C. E. K. M. A. C., Pollo, F., Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?, *Talanta* 98 (2012) 272-276.
45. Muller, C. C., Muller, A. L. H., Pirola, C., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES, *Microchemical Journal* 116 (2014) 255-260.

46. Muller, A. L. H., Oliveira, J. S. S., Mello, P. A., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements, *Talanta* 136 (2015) 161-169.
47. Pereira, L. S. F., Pedrotti, M. F., Miceli, T. M., Pereira, J. S. F., Flores, E. M. M., Determination of elemental impurities in poly(vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 152 (2016) 371-377.
48. 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: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
49. Hoenig, M., Dry Ashing, Z. Mester, R. E. Sturgeon (Ed.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, 2003, pp. 235-249.
50. Claisse, F., Fusion and fluxes, Z. Mester, R. Sturgeon (Eds.) Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 2003, pp. 301-310., pp.
51. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1ª ed., Seção Técnica de Bibliotecas - CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 191-198.
52. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1ª ed., Seção Técnica de Bibliotecas - CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 157-168.
53. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
54. Barin, J. S. F., 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, pp. 143-173.
55. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.
56. 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: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
57. Pereira, J. S. F., Antes, F. G., Diehl, L. O., Knorr, C. L., Mortari, S. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1268-1274.
58. Muller, A. L. H., Mello, P. A., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 1889-1894.

59. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
60. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Chapman and Hall, New York, 1991, pp. 1-54.
61. Todoli, J. L., Gras, L., Hernandis, V., Mora, J., Elemental matrix effects in ICP-AES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 142-169.
62. Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A., Hill, S. J., An introduction to analytical atomic spectrometry, John Wiley e Sons, New York, 1998, pp. 73-134.
63. Vanhoe, H., Goossens, J., Moens, L., Dams, R., Spectral interferences encountered in the analysis of biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 177-185.
64. Patole, S. P., Simoes, F., Yapici, T. F., Warsama, B. H., Anjum, D. H., Costa, P. M. F. J., An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion methods for determining elemental impurities in carbon nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 148 (2016) 94-100.
65. Ayouni-Derouiche, L., Mejean, M., Gay, P., Milliand, M.-L., Lanteri, P., Gauthier, L., Flahaut, E., Development of efficient digestion procedures for quantitative determination of cobalt and molybdenum catalyst residues in carbon nanotubes, *Carbon* 80 (2014) 59-67.
66. Krushevska, A., Barnes, R. M., Amarasiriwaradena, C. J., Foner, H., Martines, L., Determination of the residual carbon content by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry after decomposition of biological samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992) 845-850.
67. Amaral, C. D. B., Amais, R. S., Fialho, L. L., Schiavo, D., Nogueira, A. R. A., Nobrega, J. A., Determination of carbon in digested samples and amino acids by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, *Microchemical Journal* 122 (2015) 29-32.
68. Bizzi, C. A., Nobrega, J. A., Barin, J. S., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O<sub>2</sub> pressure, *Analytica Chimica Acta* 837 (2014) 16-22.
69. Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Picoloto, R. S., Barin, J. S., Nobrega, J. A., Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid, *Analytical Methods* 2 (2010) 734-738.
70. 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.
71. Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.