

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Química Industrial

Fernanda Bergamo

**OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE DECOMPOSIÇÃO DE FOLHAS DE
ALUMÍNIO ÂNODO E CÁTODO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO
MICRO-ONDAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP-OES**

Porto Alegre

2024

Fernanda Bergamo

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE DECOMPOSIÇÃO DE FOLHAS DE
ALUMÍNIO ÂNODO E CÁTODO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO
MICRO-ONDAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP-OES

Projeto Tecnológico apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof^a Dr^a Juliana Severo Fagundes Pereira

Co-orientador: Prof^a Dr^a Carla Sirtori

Porto Alegre

2024

CIP - Catalogação na Publicação

Bergamo, Fernanda
Otimização da metodologia de decomposição de folhas de alumínio ânodo e cátodo por via úmida assistida por radiação micro-ondas para determinação de metais por ICP-OES. / Fernanda Bergamo. -- 2024.
30 f.
Orientadora: Juliana Severo Fagundes Pereira.

Coorientadora: Carla Sirtori.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. química analítica. 2. preparo de amostras. 3. decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas. 4. ICP-OES. 5. determinação de metais. I. Pereira, Juliana Severo Fagundes, orient. II. Sirtori, Carla, coorient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fernanda Bergamo

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE DECOMPOSIÇÃO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO ÂNODO E CÁTODO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP-OES

Projeto Tecnológico apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof^a Dr^a Juliana Severo Fagundes Pereira

Co-orientador: Prof^a Dr^a Carla Sirtori

Aprovada em: Porto Alegre, 31 de janeiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Dr^a Juliana Severo Fagundes Pereira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^o Alan dos Santos da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^a Silma Alberton Côrrea
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^o Jackson Damiani Scholten
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram, em especial aos meus pais e meus irmãos, por sempre terem acreditado em mim e me incentivado a ir além.

AGRADECIMENTOS

A **Lei de Cotas** por tornar possível a mim e a todos os alunos de baixa renda e vindos de escola pública o acesso ao ensino superior.

A **Universidade Federal do Rio Grande do Sul** e ao **PNAES (Programa Nacional de Assistência Estudantil)** pela estrutura e por tornarem possível a permanência e conclusão deste curso.

Ao **Instituto de Química** pela estrutura, corpo docente, técnicos e funcionários que contribuíram para minha formação neste curso.

A empresa **TDK Eletronics do Brasil** pela oportunidade de execução deste trabalho.

A professora **Juliana Severo Fagundes Pereira** pela orientação, paciência e todo conhecimento transmitido durante o desenvolvimento deste trabalho.

A professora **Carla Sirtori** pela co-orientação, incentivo e conhecimento compartilhado.

Aos membros da banca examinadora, **Alan dos Santos da Silva, Jackson Damiani Scholten e Silma Alberton Corrêa** pelas contribuições na finalização deste trabalho.

Aos colegas do setor de **Pesquisa e Desenvolvimento de Produto** pelo incentivo, em especial ao meu supervisor **Angelo Morelle** pela compreensão, suporte e disponibilidade dos recursos necessários para desenvolvimento deste trabalho.

As técnicas **Renata Pacheco e Maristela Lauschner** do **Laboratório de Controle de Qualidade de Eletrólito** pela disponibilidade e auxílio para a realização das análises de ICP-OES.

A todos os amigos de que alguma forma me apoiaram e incentivaram durante o curso.

“Eu faço parte dos que pensam que a Ciência é belíssima. Um cientista em um laboratório não é apenas um técnico, ele é também uma criança diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fada.”
Marie Skłodowska Curie

RESUMO

Folhas de alumínio do tipo ânodo e cátodo são materiais imprescindíveis para a construção de capacitores eletrolíticos de alumínio, para que estes materiais possam ser utilizados sua composição deve apresentar uma pureza superior a 99,90% para que características importantes do material como resistividade elétrica, condutividade térmica e constante dielétrica não sejam afetadas. Sendo assim, a faixa de concentração de possíveis metais contaminantes deve ficar entre $\mu\text{g kg}^{-1}$ a mg kg^{-1} o que requer técnicas de análise que sejam compatíveis com esta sensibilidade. O objetivo deste trabalho foi otimizar o método de decomposição de folhas de alumínio ânodo e cátodo por via úmida assistida por radiação micro-ondas para posterior determinação dos metais Fe, Cu, Cr, Ni, Mn, Mg, Zn e Ti por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram realizadas avaliações da concentração de HNO_3 (1 a 14 mol L^{-1}), volume de HCl (2,5 e 7,5 mL), massa de amostra (300 a 500 mg) e programa de aquecimento, buscando reduzir a utilização de ácidos concentrados e o tempo de realização da análise. Obteve-se como resultado um método mais específico considerando as particularidades de cada tipo de folha, com HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de HCl foi possível decompor até 300 mg de folhas de ânodo e até 500 mg de folhas de cátodo após 30 minutos e 20 minutos de aquecimento respectivamente, ambos a 900 W. Houve de significativa redução no volume de resíduos gerados, uma vez que o volume da solução final foi reduzido de 100 para 25 mL. Como método de referência empregou-se o método indicado pelo fornecedor do equipamento de micro-ondas "*Al-Si Milestone application note for acid digestion SK-metal-039*" para decomposição de folhas de alumínio, tendo em vista as limitações apresentadas por este método, pode-se observar que a MWAD com ácido diluído demonstrou ser uma boa opção para o preparo de amostras de folha de alumínio ânodo e cátodo, possibilitando a decomposição em um menor tempo, aumento da massa de amostra e melhora da sensibilidade de análise por ICP-OES.

Palavras-chave: Folhas de alumínio ânodo e cátodo. Preparo de amostra. Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado. Metais contaminantes. ICP-OES.

ABSTRACT

Aluminum sheets of the anode and cathode type are essential materials for the construction of aluminum electrolytic capacitors and their composition must have a purity greater than 99.90% so that important characteristics of the material such as electrical resistivity, thermal conductivity and dielectric constant are not affected. Therefore, the concentration range of possible contaminating metals must be in the $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ range, which requires analytical techniques that are compatible with this sensitivity. The objective of this work was to optimize the method of wet decomposition of anode and cathode aluminum foils assisted by microwave radiation for subsequent determination of the metals Fe, Cu, Cr, Ni, Mn, Mg, Zn and Ti by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). Assessments were carried out on the concentration of HNO_3 (1 to 14 mol L^{-1}), volume of HCl (2.5 and 7.5 mL), sample mass (300 to 500 mg) and heating program, seeking to reduce the use of concentrated acids and analysis time. The result was a more specific method considering the particularities of each type of foil, with HNO_3 1 mol L^{-1} and 2.5 mL of HCl it was possible to decompose up to 300 mg of anode foils and up to 500 mg of cathode foils. after 30 minutes and 20 minutes of heating respectively, both at 900 W. In addition to a significant reduction in the volume of waste generated, since the volume of the final solution was reduced from 100 to 25 mL. As a reference method, the method indicated by the microwave equipment supplier "Al-Si Milestone application note for acid digestion SK-metal-039" was used to decompose aluminum foils, taking into account the limitations presented by this method. It can be observed that MWAD with diluted acid proved to be a good option for the preparation of anode and cathode aluminum foil samples, enabling decomposition in a shorter time, increasing sample mass and improving the sensitivity of analysis by ICP -OES.

Keywords : Anode and cathode aluminum sheets. Sample preparation. Microwave-assisted digestion. Contaminant metals. ICP-OES.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Seção transversal folha de ânodo por microscopia eletrônica de varredura.....	17
Figura 2 - Seção transversal folha de catodo por microscopia eletrônica de varredura.....	18
Figura 3 - Forno micro-ondas modelo Ethos Easy com rotor SR-15 Milestone.....	24
Figura 4 - Sistema de introdução de amostras por nebulização pneumática.....	26
Figura 5 - Esquema de formação do plasma.....	27
Figura 6 - Esquema de blocos do funcionamento de um espectrômetro ICP-OES.....	28
Figura 7 - Amostras folha de catodo (a) e folha de ânodo (b).....	30
Figura 8 - resíduo sólido de decomposição incompleta de folha de anodo em solução HNO_3 3 mol L^{-1}	35
Figura 9 - Aspecto visual das soluções obtidas com diferentes massas de amostra: a) 300 mg de amostra e b) 500 mg de amostra.....	37
Figura 10 - Aspecto visual amostra de catodo antes e após o programa de aquecimento: a) antes da adição da solução ácida, b) após a reação de decomposição inicial e c) após o programa de aquecimento em micro-ondas.....	38
Figura 11 - Programa de aquecimento folha de anodo.....	39
Figura 12 - Programa de aquecimento folha de catodo.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação e características das amostras de folha de Al ânodo e cátodo.....	30
Tabela 2 - Programa de aquecimento método de referência.....	31
Tabela 3 - Parâmetros operacionais do ICP-OES para determinação dos analitos....	33
Tabela 4 - Programa de aquecimento empregado para folhas de anodo.....	38
Tabela 5 - Programa de aquecimento final para amostras de anodo.....	39
Tabela 6 - Programa de aquecimento empregado para folhas de cátodo.....	40
Tabela 7 - Programa de aquecimento final folhas de catodo otimizado.....	41
Tabela 8 - Limite de detecção e limite de quantificação, em ng g^{-1} , para os metais de interesse via ICP-OES.....	42
Tabela 9 - Valores obtidos em ugL^{-1} para a avaliação da exatidão do método com o CRM NIST 1643e.....	43
Tabela 10 - Valores obtidos em mgL^{-1} para a avaliação da exatidão do método com o CRM SCP Science.....	43
Tabela 11 - Resultados obtidos em ug g^{-1} após a determinação dos metais por ICP-OES (média \pm desvio padrão, $n=3$).....	43
Tabela 12 - Comparação entre método proposto e método de referência para decomposição e análise de metais em folhas de alumínio anodo e catodo.....	46
Tabela 13 - Análise de custo do método proposto comparativo ao método de referência.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS: espectroscopia de Absorção Atômica, do inglês: Atomic Absorption Spectrometry

CCD: dispositivo de carga acoplada

CID: dispositivo de injeção de carga

CRM: Material de referência Certificado, do inglês "Certified Reference Material"

HNO₃: ácido nítrico

H₂SO₄: ácido sulfúrico

H₃PO₄: ácido fosfórico

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

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

MWAD: decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado, do inglês "microwave-assisted digestion"

PTFM: Politetrafluoretileno modificado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Folhas de Alumínio Ânodo e Cátodo	16
3.1.1 Alumínio	16
3.1.2 Folhas de Ânodo	16
3.1.3 Folhas de Cátodo	18
3.1.4 Pureza das Folhas	18
3.2 Preparo de Amostra	20
3.2.1 Decomposição Por Via Úmida	21
3.2.2 Decomposição por Via Úmida em Sistema Aberto	22
3.2.3 Decomposição por Via Úmida em Sistema Fechado	22
3.2.4 Decomposição por Via Úmida em Sistema Fechado Assistida por Radiação Micro-Ondas	23
3.3 Técnica Empregada Para Determinação de Metais	25
3.3.1 Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado	25
4 MATERIAIS E MÉTODO	29
4.1 Instrumentação	29
4.2 Reagentes	29
4.3 Procedimento de Descontaminação	29
4.4 Amostras	30
4.5 Preparo das Amostras	31
4.5.1 Preparo das Amostras pelo Método de Referência	31
4.5.2 Preparo das Amostras pelo Método Proposto	31
4.6 Avaliação da Eficiência de Decomposição	32
4.7 Determinação dos Metais Contaminantes por ICP-OES	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

5.1 Decomposição por Via Úmida Assistida por Radiação Micro-Ondas	34
5.1.1 Avaliação da Concentração da Solução Absorvedora	34
5.1.2 Avaliação do Volume de Ácido Clorídrico.....	36
5.1.3 Influência da Massa de Amostra Frente ao Programa de Decomposição	37
5.1.4 Avaliação do Programa de Aquecimento	38
5.2 Figuras De Mérito	41
5.2.1 Limite de Detecção e Quantificação	41
5.2.2 Exatidão do Método.....	42
5.3 Determinação de Metais Contaminantes.....	44
5.4 Comparação Entre o Método Do Fabricante e o Método Proposto para o Preparo De Amostra	45
6 AVALIAÇÃO ECONOMICA E AMBIENTAL	47
7 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA	49
8 ATIVIDADE DE EXTENSÃO.....	50
9 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

Folhas de alumínio do tipo ânodo e cátodo são partes imprescindíveis para a construção de capacitores eletrolíticos de alumínio. A folha de ânodo exerce a função de terminal positivo do capacitor e a camada de óxido presente em sua superfície funciona como dielétrico. A folha de cátodo por sua vez é responsável por interligar o terminal negativo ao eletrólito. Ambas as folhas devem apresentar elevada pureza para serem aplicadas na construção de capacitores, sendo indicada uma composição acima de 99,90% de alumínio, pois segundo Alves (2007) a presença de metais contaminantes, especialmente na folha de ânodo, é prejudicial ao correto funcionamento elétrico do capacitor.

A partir da necessidade de garantir o grau de pureza das folhas, devem ser empregadas técnicas de análise capazes de detectar metais contaminantes em quantidade traço. Assim como, garantir que o preparo da amostra seja adequado para a correta quantificação desses metais.

Folhas de alumínio ânodo e cátodo não possuem uma ampla aplicação para além da indústria de capacitores, o que implica em não haver muitos métodos desenvolvidos para realização deste tipo de análise. A empresa TDK Eletronics do Brasil, até 2023 utilizava para decomposição das amostras o método “Al-Si Milestone application note for acid digestion SK-metal-039” que foi o método indicado pelo fornecedor do equipamento de micro-ondas e a determinação dos metais por ICP-OES. Este método consiste na utilização de ácidos concentrados e maior volume de solução final, o que resulta em maiores volumes de resíduo gerado e problemas para a correta determinação dos metais contaminantes posteriormente.

Com base nestes aspectos, se faz necessário o desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostra que sejam adequados a matriz das folhas de alumínio ânodo e cátodo. O método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com ácidos diluídos é um método bastante difundido na literatura por sua ampla aplicabilidade e eficiência utilizando volumes pequenos de ácido. A MWAD com ácido diluído apresenta como vantagens ser um método mais seguro, com menor volume de resíduo gerado. Além disso, a solução final pode ser aferida em menores volumes o que proporciona melhoras também na etapa de análise por ICP-OES, demonstrando ser uma boa opção para a decomposição de folhas de alumínio.

No presente trabalho foi otimizado o método de MWAD com ácido diluído para a decomposição de folhas de alumínio tipo ânodo e cátodo para posterior determinação dos metais Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn por ICP-OES. Foram avaliados a concentração de ácidos empregada, o programa de aquecimento em micro-ondas, a massa de amostra e o volume da solução final. Além disso, os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com o método de referência.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Otimizar o método de decomposição de folhas de alumínio ânodo e cátodo por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MWAD) para posterior determinação de metais por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da concentração de HNO_3 e HCl , bem como suas proporções na mistura ácida, para a decomposição das folhas de Al e determinar as concentrações adequadas para completa decomposição e/ou extração dos analitos;
- Avaliar o programa de aquecimento para a maior eficiência da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas;
- Avaliar a massa de amostra;
- Comparar o método desenvolvido com o método atual utilizando ácidos concentrados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Folhas de Alumínio Ânodo e Cátodo

3.1.1 Alumínio

O alumínio é um elemento encontrado em grande abundância na crosta terrestre sendo o mais abundante entre os elementos metálicos. A produção do alumínio se dá a partir da matéria prima bauxita, um tipo de solo argiloso. A alumina é extraída da bauxita através do processo de refino também conhecido como processo Bayer e então a alumina refinada é transformada em alumínio. [1-3]

Suas propriedades, como leveza, alta condutividade elétrica, grande resistência à corrosão e baixo ponto de fusão, permitem que o Al seja utilizado de forma extensiva para a produção de diversos itens, tais como ligas metálicas, laminados e extrudados tendo aplicações em diversas áreas desde a indústria automotiva até a indústria de tecnologia, na qual possui grande relevância.

O alumínio é um metal altamente reativo, oxidando-se de forma instantânea ao entrar em contato com o ar. Segundo Moon et al., a formação de um filme fino de óxido é o que confere ao alumínio a alta resistência à corrosão. No entanto esta fina camada de óxido que se forma naturalmente nem sempre é suficiente para algumas aplicações, como no caso da utilização de folhas de alumínio como ânodo e cátodo em capacitores eletrolíticos. Existem algumas formas de se alterar a espessura da camada de óxido e, neste caso, para obtenção de folhas do tipo ânodo, o óxido de alumínio passa por um processo eletroquímico, comercialmente conhecido como anodização ou pré oxidação, conforme será descrito a seguir.

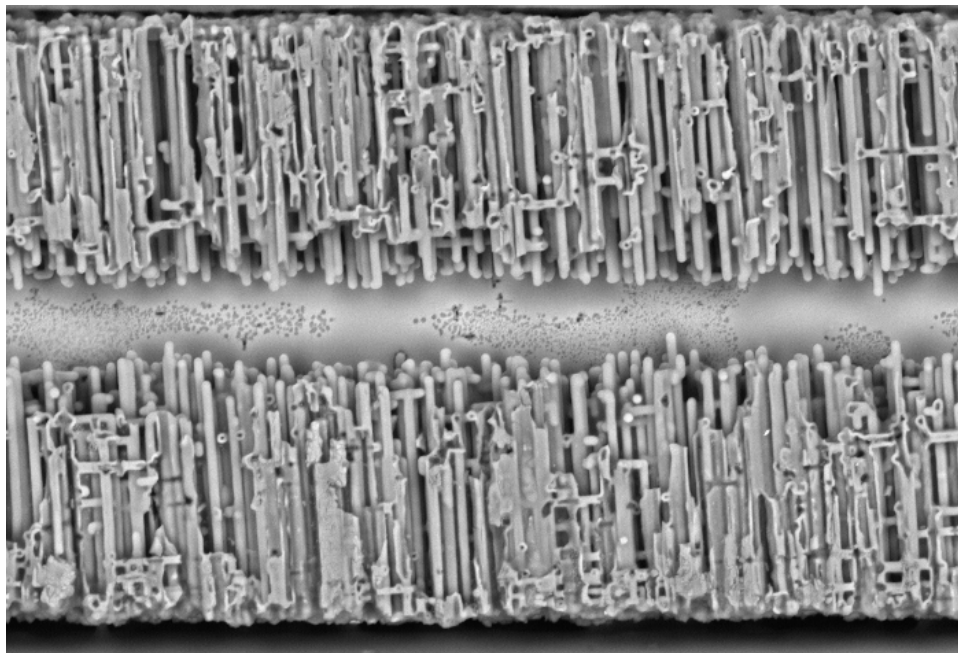
3.1.2 Folhas de Ânodo

A folha de alumínio denominada folha de ânodo é considerada um dos materiais mais importantes para a construção de capacitores eletrolíticos de alumínio e consiste em uma folha de alumínio que passa por dois processos eletroquímicos que alteram as suas características, sendo eles o processo de cauterização e o processo de anodização.

O processo de cauterização é a primeira etapa da transformação da folha de alumínio lisa para uma folha com características de ânodo, onde a folha passa por um tratamento eletroquímico que ataca a superfície da folha criando túneis microscópicos com o intuito de aumentar a área superficial de contato. Após este processo, a folha segue para o segundo tratamento eletroquímico, que é chamado anodização.

O processo de anodização da folha de alumínio consiste na imersão da folha cauterizada em um banho contendo um eletrólito adequado, no qual o alumínio exerce a função de ânodo e é conectado ao pólo positivo enquanto outro metal eletricamente condutor e inerte é conectado ao pólo negativo, aplica-se então uma tensão a esta folha, chamada de tensão de formação, e é esta tensão que irá determinar a espessura da camada de óxido formada na superfície da folha de ânodo onde quanto maior a tensão aplicada, maior será a cama de óxido na superfície. Na Figura 1 pode-se visualizar um exemplo, neste caso, tem-se uma folha de ânodo formada em 690 V, pode ser observado pela imagem da seção transversal da folha que há uma camada bem espessa de óxido^[5-6]. O objetivo desta formação de camada mais espessa é atribuir resistência, propriedades dielétricas e definir qual a tensão de funcionamento da folha, o que ditará qual a aplicação em capacitores que esta folha terá, sendo para baixa ou alta tensão.

Figura 1 - seção transversal folha de ânodo por microscopia eletrônica de varredura.

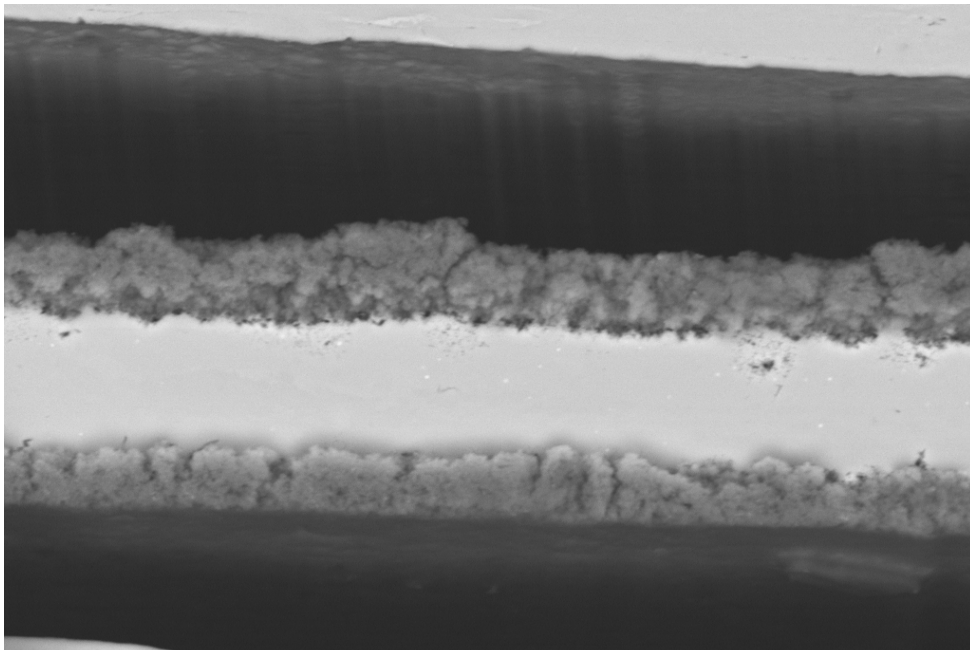


Fonte: autor.

3.1.3 Folhas de Cátodo

As folhas de alumínio denominadas folhas de cátodo são folhas que passam apenas pelo processo de cauterização, apresentando uma camada de óxido muito fina na superfície, como pode ser observado na Figura 2. Esta característica influencia diretamente na sua capacitância. Capacitores eletrolíticos de alumínio são constituídos tanto pela folha de ânodo que exerce a função de eletrodo, quanto pela folha de cátodo que exerce a função de ampliar a área de contato e permitir a passagem de corrente elétrica para o eletrólito, que neste caso é o contra-eletrodo^[6-7]. Ambas as folhas devem apresentar elevada pureza, pois a presença de outros metais contaminantes pode influenciar de forma negativa no funcionamento do capacitor.

Figura 2 - seção transversal folha de cátodo por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: autor.

3.1.4 Pureza das Folhas

As folhas de alumínio para a aplicação em capacitores são comercializadas como folhas de alta pureza, de acordo com os fornecedores entre 98,00 e 99,99% de alumínio. Segundo Souza, Lemos e Oliveira^[15] o percentual de pureza da alumina para as aplicações na indústria tecnológica deve ser superior a 99,90% para que

características importantes do material como resistividade elétrica, condutividade térmica e constante dielétrica não sejam afetadas. Sendo assim, a faixa de concentração de possíveis metais contaminantes deve ficar na faixa de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a mg.kg^{-1} , o que requer o uso de técnicas de análise que sejam compatíveis com esta sensibilidade.^[15, 23, 24, 25, 26]

Os principais oligoelementos informados por fornecedores como contaminantes das folhas de alumínio são Fe e Cu. A presença de ferro em concentrações maiores que 100 mg.kg^{-1} é evidenciado como uma das fontes de corrosão das folhas de ânodo, mas para concentrações maiores que 50 mg.kg^{-1} já é possível observar mudanças na corrente de fuga do capacitor a valores próximos do limite estabelecido. Segundo Alves^[6], a corrosão consiste na destruição progressiva da camada de óxido e por fim do núcleo da folha, sendo uma consequência da concentração de corrente elétrica e elevação da temperatura nas regiões contendo maiores concentrações de ferro. No caso do cobre, concentrações maiores que 100 mg.kg^{-1} são necessárias para que ocorra alteração do parâmetro de corrente de fuga dos capacitores.

Análises realizadas em diversas amostras de folhas de ânodo e cátodo entre 2018 e 2020 pela empresa TDK Eletronics e em laboratório externo também identificaram os elementos Sn, Si, Mn, Cr, Ga, Ni, Mg, Ti e Zn. No caso da presença destes elementos, não há relação direta estabelecida e comprovada com danos à folha ou ao correto funcionamento do capacitor. Homeier^[27] e colaboradores[□] já haviam reportado a presença de Cr, Ga, Fe, Cu, Ti, Si, Ca, Mn, Na e Li em análise de alfa-alumina. Tais estudos indicam que a possibilidade de contaminantes presentes nestes materiais é vasta e isso está diretamente ligado ao processo de produção do alumínio, quando analisadas as etapas pelas quais o material passa até seu estado final, uma vez que ao longo do processo, o material é exposto a diversas superfícies e meios reacionais .

Assim sendo, se mostra relevante a necessidade de efetuar a determinação de contaminantes, principalmente Cu e Fe, em folhas de alumínio para atestar a pureza esperada deste material e para que as folhas de alumínio possam ser aplicadas na produção de capacitores sem causar danos ao seu correto funcionamento.^[2, 27] Desta forma, para que a determinação de contaminantes seja feita em folhas de alumínio, é necessário aplicar uma etapa prévia de preparo de amostra de forma a promover a decomposição do material, anteriormente à etapa de determinação dos analitos.

3.2 Preparo de Amostra

A etapa de preparo de amostra é uma das mais críticas entre as operações analíticas, pois influencia diretamente no resultado da metodologia, sendo a etapa com maior probabilidade de erros, maior demanda de tempo e muitas vezes também de custo de operação. Sendo assim, diversos fatores devem ser considerados no planejamento de um método, dentre eles a simplicidade do procedimento, o custo, a quantidade de reagentes empregada, o tempo de preparo, a probabilidade de contaminação ao longo do processo, dentre outros. ^[19, 20, 21]

Se faz necessário citar que as fontes de erros sistemáticos podem ocorrer em várias etapas da sequência analítica como, por exemplo, a amostragem inapropriada, contaminação por reagentes, poeiras ou frascos, perda de elementos por volatilização, reações incompletas, entre outras. Sabe-se também, que há maior dificuldade para determinação de elementos traço que se encontram de forma abundante na crosta terrestre como Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn e Ti pois são recorrentes no ambiente de trabalho, principalmente na forma de poeira, assim como os elementos advindo da poluição antropogênica como Zn, Pb, Cd, Hg, Cu, As e Ni. ^[20, 21]

Segundo Krug, F. J. ^[20, 21], o procedimento de preparo de amostra ideal deve atender alguns requisitos como ser rápido, empregar o menor volume possível de ácidos e apresentar resultados com alto nível de precisão e exatidão. Ou seja, para execução de um procedimento de preparo de amostras correto deve-se primeiro analisar a natureza da composição da amostra, o analito de interesse e a sua concentração. Posteriormente, deve-se considerar a instrumentação que será aplicada para a quantificação deste analito.

Devido ao desenvolvimento de métodos de análise específicos faz-se possível a quantificação em nível traço (ug/kg a pg/kg), assim como o desenvolvimento e caracterização de diversos novos materiais e uma ampla faixa de aplicação. Uma característica comum a diversas das técnicas empregadas para esta finalidade é o modo de introdução de amostra, que ocorre por meio de solução geralmente aquosa. Este fato ressalta a importância de se investir em técnicas mais adequadas para a decomposição de amostras e que considerem a minimização das fontes de erro. ^[19, 21] Outro fator a ser considerado na determinação de analitos presentes em baixas concentrações, são os reagentes empregados na etapa de preparo de amostras e,

consequentemente, os valores dos brancos analíticos obtidos. O branco analítico é uma solução composta por todos os reagentes exceto a amostra e passa por todas as etapas do procedimento, assim sendo, dependendo do valor obtido o resultado da amostra pode ser bastante comprometido. Determinar o valor do branco é imprescindível para a confiabilidade de uma análise e deve ser realizado sempre que amostras forem preparadas. [20, 21]

Atualmente existe uma ampla gama de métodos empregados na etapa de preparo de amostras, que apresentam diferentes características e podem ser empregados para uma classe específica de analitos ou para diversas aplicabilidades. Por exemplo, para determinação elementar podem ser mencionados os métodos de fusão, extração ácida ou alcalina, digestão por via úmida, combustão, entre outros. No entanto, para além da natureza do analito, é importante considerar a matriz da amostra na escolha do método a ser empregado. [20, 21, 29]

Neste trabalho, dentre os métodos de preparo de amostras citados, será detalhado o método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas por ser uma abordagem amplamente aplicada a amostras dessa natureza.

3.2.1 Decomposição Por Via Úmida

Os métodos de decomposição por via úmida consistem na decomposição oxidativa e/ou complexante de amostras orgânicas e inorgânicas por agentes tais como HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF ou misturas desses ácidos. A escolha correta dos reagentes empregados e dos métodos aplicados para a decomposição da amostra implica diretamente no sucesso da análise, principalmente quando se trata de elementos presentes em nível traço. [11, 17]

A etapa de decomposição da amostra deve incluir cuidados adicionais uma vez que pode acarretar em erros que influenciarão a exatidão da quantificação dos analitos em estudo. Podem ser citados como erros nesta etapa a dissolução incompleta da matriz da amostra, perdas por volatilização, contaminação por meio do solvente e contaminação através dos frascos e vidrarias utilizadas.

Existem diversos métodos de decomposição por via úmida podendo ser realizados em sistemas abertos ou fechados.

3.2.2 Decomposição por Via Úmida em Sistema Aberto

Em geral, os métodos de decomposição em sistemas abertos consistem no aquecimento de ácidos ou misturas de ácidos em recipientes abertos, tendo como vantagens o fácil manuseio, possibilidade de decompor uma quantidade maior de amostra (entre 1 e 2 g), o baixo custo de operação e maior segurança pois, em geral, operam a pressão atmosférica. Em contrapartida, os sistemas abertos apresentam algumas limitações como a temperatura, pois o aquecimento é limitado pelo ponto de ebulição do ácido empregado, o que pode resultar em uma menor eficiência de decomposição quando se trata de matrizes mais complexas. Outros pontos a serem considerados são a perda de analito por volatilização, a maior probabilidade de contaminação e o maior volume de solvente aplicado ao longo do processo.^[9,11, 17]

Para os casos em que estas questões se tornam limitantes, a decomposição em sistemas fechados se apresenta como uma alternativa.

3.2.3 Decomposição por Via Úmida em Sistema Fechado

A aplicação de sistemas fechados para decomposição de amostras tem aumentado consideravelmente frente a aplicação de sistemas abertos, isso porque alguns elementos como halogênios, Hg, As, P, Sn apresentam maiores dificuldades para serem determinados a partir de amostras preparadas em sistema aberto, pois são facilmente perdidos por volatilização. Para além da questão da volatilização, os sistemas fechados apresentam como vantagens o menor risco de contaminação, uma vez que a reação não ocorre em contato com o ambiente e o ganho de eficiência do processo devido ao aumento da pressão e temperatura dentro dos frascos. As principais desvantagens do sistema fechado estão relacionadas à massa de amostra que pode ser digerida por vez (em geral até 500 mg), o custo mais elevado em relação aos sistemas abertos e o maior risco operacional devido ao uso de sistemas que operam em pressão mais elevada que a atmosférica. Por sua vez, os sistemas fechados ainda podem ser otimizados ao empregar radiação micro-ondas nesta etapa, pois quando comparados a sistemas de aquecimento por condução térmica, os sistemas empregando aquecimento por radiação micro-ondas apresentam um ganho no tempo do procedimento, uma vez que o aquecimento ocorre de forma mais rápida.

3.2.4 Decomposição por Via Úmida em Sistema Fechado Assistida por Radiação Micro-Ondas

O uso de sistemas de decomposição assistida por radiação micro-ondas tem crescido bastante e pode-se dizer que isso se deve às vantagens apresentadas pela técnica, sendo a principal, o ganho na velocidade da decomposição, além da possibilidade de utilizar solvente em menor volume e concentração, gerando assim menos resíduos.

A radiação micro-ondas é uma radiação eletromagnética não ionizante. De acordo com Krug e colaboradores [20, 21, 22] a radiação micro-ondas resulta em movimento molecular por causa da migração de íons e pela rotação de dipolos, mas não causa mudanças estruturais na molécula. Ao absorver radiação na frequência micro-ondas o material pode sofrer um rápido aumento de temperatura, no caso de soluções ou amostras líquidas este efeito é causado por dissipação da energia pela presença de íons dissolvidos na solução e pela utilização de solventes polares. A magnitude deste aumento na temperatura é diretamente dependente da estrutura molecular, a qual determinará a polaridade das moléculas presentes na amostra e, conseqüentemente, as interações intermoleculares. [22]

Diferente dos métodos convencionais de aquecimento como chapas de aquecimento e chama que são baseados no aquecimento condutivo, a radiação micro-ondas promove o aquecimento a partir da absorção de calor diretamente pelo material, por exemplo para líquidos, a dissipação da energia micro-ondas ocorre através dos fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos. Segundo Skoog et. al^[11], a energia das micro-ondas é transferida diretamente para todas as moléculas da solução quase simultaneamente sem ocorrer o aquecimento do frasco. Dessa forma, a temperatura de ebulição é alcançada em toda a solução muito rapidamente. [17, 22, 28]

Os sistemas de aquecimento por radiação micro-ondas podem ser classificados em monomodo, multimodo e multimodo direcionado. Neste trabalho será dado foco para o sistema empregado que pode ser classificado como multimodo (Figura 3). Os sistemas multimodo são compostos por rotores onde podem ser utilizados diversos frascos por vez, como no caso do equipamento Ethos Easy (Milestone) onde é possível utilizar até 15 frascos no mesmo ciclo de aquecimento e decomposição.

Figura 3 - forno micro-ondas modelo Ethos Easy com rotor SR-15 Milestone.



Fonte: Milestone³⁰

Neste tipo de equipamento a radiação é produzida pelo magnetron e transportada através de um guia de ondas até a cavidade onde estão fixados os frascos. Nesta cavidade a radiação é dispersa por um direcionador para que a radiação seja distribuída de forma mais homogênea. É possível realizar o acompanhamento da temperatura e pressão do sistema durante o programa de aquecimento através de sensores. Este modelo também conta com um sistema de segurança de abertura e fechamento dos frascos que permite o alívio da pressão excedente sem que ocorra projeção da amostra. [28,30]

Um aspecto que deve ser considerado ao desenvolver metodologias ou melhorias na etapa de preparo de amostras é o quão alinhado este procedimento está ou pode vir a estar com os princípios da química verde. Uma das vantagens da utilização de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas é a possibilidade de miniaturização do processo, utilizando pequenos vasos, reduzindo a quantidade de reagentes e amostras, possibilidade de utilizar soluções diluídas, resultando em baixos valores de branco e menor volume de resíduos. [17,28]

Deve-se atentar também para a necessidade de reduzir o volume de ácido utilizado para decomposição das amostras. Em geral, observa-se problemas por excesso de acidez em equipamentos utilizados para determinação de analitos. Esse excesso pode causar interferências físicas em equipamentos que operam com sistemas de nebulização e até mesmo interferências espectrais em alguns casos.

Além disso, é importante mencionar o montante de resíduo químico gerado e do tempo e custos necessários no seu tratamento.

3.3 Técnica Empregada Para Determinação de Metais

Para a determinação de metais em amostras pode ser aplicada uma grande variedade de técnicas, desde que sejam consideradas as especificidades de cada matriz frente as características e limitações das técnicas. Os métodos de análise espectroscópicas são recorrentes na literatura quando se trata de análise multielementar. [8 - 15, 18]

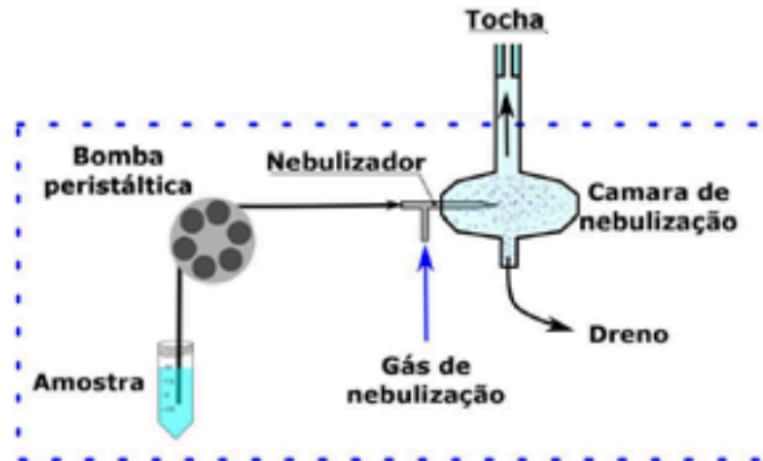
Conforme mencionado anteriormente, o avanço dos métodos de decomposição por via úmida tem proporcionado o correto preparo de amostras para diversas matrizes, possibilitando a análise através de técnicas como a espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.3.1 Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica analítica baseada na medida de emissão de radiação eletromagnética quando átomos e íons excitados por radiação de um plasma retornam ao estado fundamental. Sua principal característica é ser multielementar, permitindo assim a determinação de metais, semimetais e alguns não metais como fósforo, enxofre e selênio. O ICP-OES apresenta vantagem para aplicação em análises de rotina para o controle de qualidade, uma vez que vários elementos podem ser analisados de forma simultânea diminuindo assim o tempo de análise. [15, 18]

O processo de análise por ICP-OES inicia com a inserção da solução contendo os analitos de interesse em um sistema de introdução de amostras por nebulização pneumática (Figura 4). A partir de uma tubo central a amostra entra no plasma de argônio onde ocorrem os processos de secagem, vaporização, dissociação e atomização/excitação. O plasma pode atingir temperaturas entre 5000 e 10000 K o que é uma vantagem frente a outras técnicas de espectroscopia de absorção atômica (AAS) , pois minimiza a probabilidade da ocorrência de auto absorção. [18, 31, 32]

Figura 4 - sistema de introdução de amostras por nebulização pneumática.



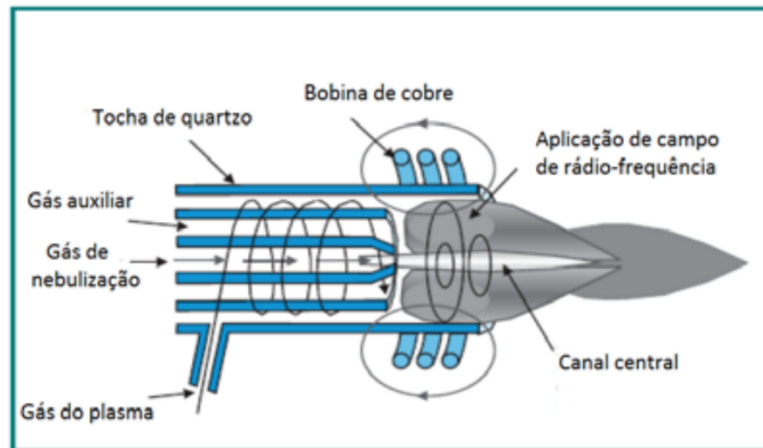
Fonte: VIRGILIO, Alex³²

O argônio é o gás normalmente empregado para a formação do plasma devido as suas características de reatividade e custo benefício frente a outros gases inertes. Equipamentos comerciais usualmente apresentam configurações de tochas na vertical e na horizontal. A desvantagem da configuração horizontal está ligada ao favorecimento do depósito de resíduos da queima da amostra no tubo central. Enquanto a tocha vertical apresenta menor estabilidade na introdução de amostra via tubo central.^[18]

Segundo SILVA^[8] a quantidade e a composição do aerossol que entra no plasma afetam diretamente as condições de equilíbrio térmico do plasma, diminuindo sua estabilidade e reduzindo sua força de ionização, resultando também no aumento do sinal de emissão de fundo. Sendo assim, esta é uma técnica que requer uma etapa de preparo de amostras adequada para que possam ser introduzidas no equipamento sem causar danos.^[8]

O plasma por acoplamento indutivo se dá quando elétrons ejetados por uma faísca são acelerados por um campo magnético formado por uma corrente alternada na bobina de carga, que é uma bobina em espiral que rodeia a ponta da tocha (Figura 5). Em função disso, a descarga de plasma acoplado indutivamente é composta de átomos, elétrons e íons. A emissão da radiação ocorre quando os átomos e íons excitados relaxam para um estado de menor energia.^[11,18]

Figura 5 - esquema de formação do plasma.

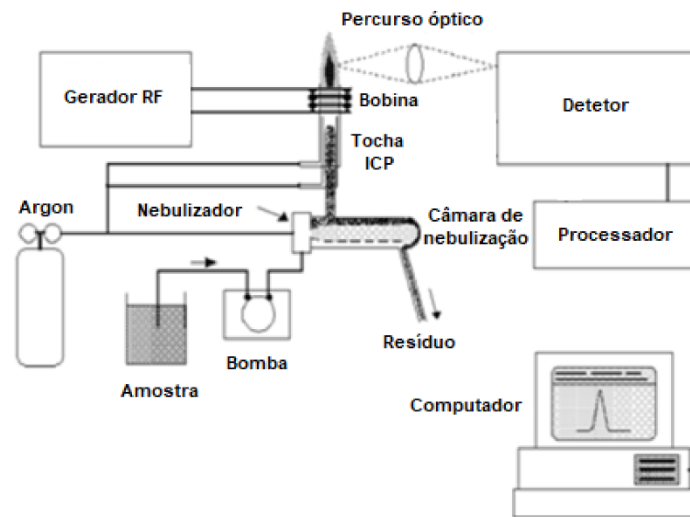


Fonte: VIRGILIO, Alex³²

A radiação emitida é transmitida ao longo do percurso óptico até atingir o detector. Os detectores mais comuns para este fim são os do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada) e CID (dispositivo de carga induzida). Como as espécies excitadas no plasma emitem em diversos comprimentos de onda, a emissão é policromática e deve ser separada para permitir a identificação dos elementos. Destaca-se que entre 160 e 190 nm ocorre absorção por moléculas de oxigênio, por isso se faz necessária a etapa de purga do ar atmosférico.^[18]

A luz passa do plasma para a ótica passando por um espelho que pode estar colocado na direção do eixo da tocha e que promove uma visão axial originada na tocha ou na direção perpendicular, que dá a visão radial da radiação da tocha, e as principais diferenças entre essas geometrias, conhecidas como visões, é o caminho óptico e a sensibilidade. O modo axial apresenta maior sensibilidade mas também com maior ruído de fundo. Um esquema geral do funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - esquema de blocos do funcionamento de um espectrômetro ICP-OES.



Fonte: REIS, Edgar ³¹

A quantificação dos elementos em uma amostra desconhecida é feita comparando os sinais dos íons com o sinal de curvas analíticas ou padrões referência.

4 MATERIAIS E MÉTODO

4.1 Instrumentação

A decomposição das amostras de folhas de ânodo e cátodo por via úmida assistida por radiação micro-ondas foi realizada utilizando o equipamento de micro-ondas modelo ETHOS™ EASY Milestone. O modelo é equipado com rotor SK-15 e possui capacidade para 15 frascos de 100 mL PTFM.

A determinação dos metais Cr, Mn, Ni, Mg, Ti, Zn, Cd, Sn, Fe e Cu foi realizada utilizando o espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, modelo iCAP 7200.

As pesagens das amostras foram realizadas em balança analítica digital com precisão de 0,0001g marca Sartorius, modelo Practum 224, com capacidade máxima para 220 g.

4.2 Reagentes

A água utilizada no preparo de todas as soluções foi previamente deionizada e purificada em sistema Milli-Q® apresentando resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C.

Para a decomposição por MW-AD foi utilizado ácido nítrico 65% (m/m) Merck, e ácido clorídrico 37% (m/m) Merck. As soluções de HNO₃ diluído foram preparadas a partir do ácido nítrico concentrado e água purificada, assim como a solução de HCl diluído.

As curvas de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v) a partir das diluições da solução estoque multielementar 1000 mgL⁻¹, Specsol.

Argônio de alta pureza >99,998% foi utilizado como gás principal, auxiliar e de nebulização.

4.3 Procedimento de Descontaminação

Para a limpeza dos frascos e vidrarias foi utilizado solução de Extran 10% (v/v) Merck, em água deionizada. Posteriormente, a vidraria utilizada foi descontaminada

com solução de HNO_3 10% (v/v) através de imersão por, pelo menos, 24 horas. Os frascos de PTFM foram descontaminados com a mesma solução de HNO_3 em programa de limpeza no micro-ondas, onde foi aplicado o seguinte programa de aquecimento: rampa de 10 minutos até $180\text{ }^\circ\text{C}$ e 1800 W, permanência de 10 minutos em $180\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento por 20 minutos, posteriormente foram enxaguados com água deionizada e secos em estufa com circulação de ar a $75\text{ }^\circ\text{C}$.

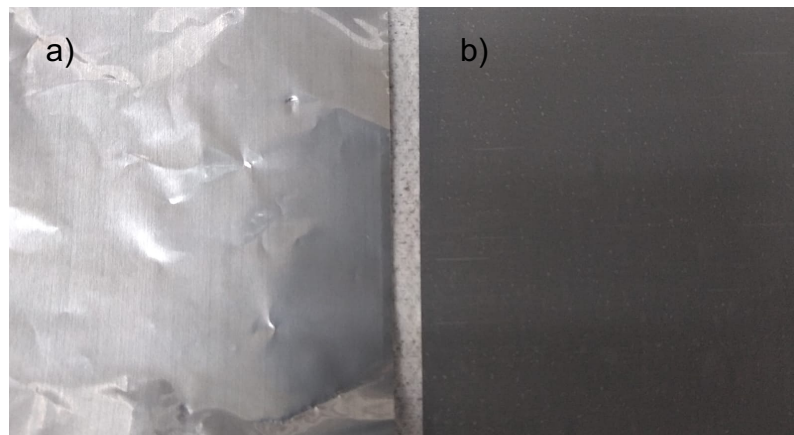
4.4 Amostras

As amostras utilizadas nos experimentos foram escolhidas de acordo com a sua complexidade de aplicação, por serem materiais empregados em produtos de alta tensão e por isso demandam ainda mais atenção. Ambas as amostras foram coletadas no laboratório de inspeção de recebimento e suas principais características estão descritas na Tabela 1 e podem ser visualizadas na Figura 7 a) e b).

Tabela 1 – identificação e características das amostras de folha de Al ânodo e cátodo.

Tipo	Espessura (um)	Tensão de Formação (V)
ânodo	110	690
cátodo	22	-

Figura 7 - amostras folha de cátodo (a) e folha de ânodo (b).



Fonte: autor.

4.5 Preparo das Amostras

4.5.1 Preparo das Amostras pelo Método de Referência

O método de preparo das amostras de folha de ânodo e cátodo utilizado como referência é o método indicado pelo fornecedor do equipamento de forno micro-ondas para decomposição deste tipo de matriz de amostra (método “Al-Si Milestone application note for acid digestion SK-metal-039”). Neste método, aproximadamente 100 mg de amostra de folha são adicionadas ao tubo digestor, seguido da mistura ácida composta por 2 mL de HNO₃, 3 mL de H₃PO₄ e 5 mL de HCl. Após fechados, os frascos são posicionados no rotor e passam pelo programa de aquecimento apresentado na Tabela 2:

Tabela 2: programa de aquecimento para decomposição de amostras pelo método de referência Milestone SK-metal-039.

Potência (W)	Temperatura (°C)	Rampa (min)
1200	230	20
1200	230	15
0		15

Após a abertura dos frascos, a solução resultante é transferida e aferida em balão volumétrico de 100 mL com água purificada.

Com base nas limitações observadas no método de referência e também nas demandas de novas análises, torna-se evidente a necessidade de desenvolver novos métodos de preparo de amostras para folhas de alumínio de ânodo e cátodo. Cabe ressaltar que não foi encontrada na literatura trabalhos desenvolvidos com esta matriz específica, o que torna o conteúdo deste trabalho ainda mais relevante para o desenvolvimento tecnológico do tema.

4.5.2 Preparo das Amostras pelo Método Proposto

Por apresentarem características diferentes tais como espessura e composição, as folhas de ânodo e cátodo apresentam respostas diferentes para o

método de MW-AD. Sendo assim, foram utilizados métodos diferentes para cada uma das amostras.

As amostras de folha de cátodo foram pesadas diretamente nos frascos de PTFM, aproximadamente 500 mg, em seguida foram adicionados 7,5 mL de solução HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de HCl concentrado, aguardou-se alguns minutos antes de fechar os frascos. Em seguida, os frascos foram submetidos ao programa de aquecimento, que consistiu em 5 minutos até 150 °C, permanecendo 5 minutos em 150 °C e 10 minutos de resfriamento. Após o final do programa, os frascos foram abertos e a solução resultante foi transferida para balão volumétrico de 25 mL e aferido com água ultrapura.

Para as amostras de ânodo foram pesadas aproximadamente 300 mg de amostra, e foi adicionada a mesma mistura ácida. Os frascos foram submetidos ao programa de aquecimento onde foram 10 minutos até 200 °C, permanecendo 10 minutos em 200 °C e 10 minutos de resfriamento. Após o final do programa, os frascos foram abertos e a solução resultante foi transferida para balão volumétrico de 25 mL e aferido com água ultrapura.

4.6 Avaliação da Eficiência de Decomposição

A avaliação da eficiência de decomposição das amostras foi realizada apenas de forma visual, considerando completa a decomposição que não apresentasse resíduos sólidos após a aplicação do programa de aquecimento no forno micro-ondas.

4.7 Determinação dos Metais Contaminantes por ICP-OES

A determinação de Cr, Mn, Ni, Mg, Ti, Zn, Cd, Sn, Fe e Cu foi realizada por ICP-OES. O equipamento foi calibrado com soluções padrão preparadas a partir de um padrão multielementar, em concentrações entre 25 e 275 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solução HNO_3 5%. A Tabela 3 apresenta as condições de funcionamento do equipamento.

Tabela 3 - parâmetros operacionais do ICP-OES para determinação dos analitos.

Parâmetro	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1150
Vazão do gás principal (L min⁻¹)	12
Vazão do gás auxiliar (L min⁻¹)	0,50
Vazão do gás de nebulização (L min⁻¹)	0,90
Configuração da vista	axial
Comprimento de onda espectral (nm)	Fe (259,940), Cu (324,754), Ni (231,604), Cr (283,563), Mn (257,610), Mg (279,553), Zn (213,856), Ti (334,941)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Decomposição por Via Úmida Assistida por Radiação Micro-Ondas

Apesar de ser um método funcional do ponto de vista da decomposição das amostras, o método de referência apresenta problemas na etapa de quantificação dos analitos, pois ao empregar vários ácidos concentrados na etapa de decomposição, a solução final apresentava uma maior viscosidade em comparação com as soluções de referência e se faz necessário um maior volume do que acabava dificultando a detecção dos metais de interesse uma vez que os mesmos encontram-se em baixas concentrações em solução.

Além da dificuldade para quantificar os analitos de interesse, o método também apresenta algumas desvantagens ambientais e ocupacionais como a aplicação de ácidos concentrados, maior volume de resíduos gerados e maior gasto energético ao longo do processo.

Por apresentarem características diferentes tal como espessura e composição, as folhas de ânodo e cátodo apresentam respostas diferentes para o método de decomposição por via úmida. Sendo assim, foram avaliados os parâmetros de decomposição para folhas de ânodo e cátodo separadamente.

A partir da necessidade de se quantificar fósforo, optou-se previamente pela retirada do H_3PO_4 da mistura ácida empregada na decomposição das folhas tanto de ânodo quanto de cátodo e realizou-se um teste para avaliar a decomposição das amostras empregando apenas HCl e HNO_3 nas proporções de água régia (3:1 respectivamente) onde foram adicionados 7,5 mL de HCl e 2,5 mL de HNO_3 .

A partir do resultado positivo deste teste, todos os demais testes realizados para avaliar a concentração da solução absorvedora foram realizados empregando-se o programa de aquecimento apresentado anteriormente.

5.1.1 Avaliação da Concentração da Solução Absorvedora

O método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com ácidos diluídos é amplamente difundido na literatura por ser um método eficiente para a decomposição de diversas matrizes, sendo assim avaliado neste trabalho como uma alternativa para a decomposição das folhas de alumínio ânodo e cátodo.

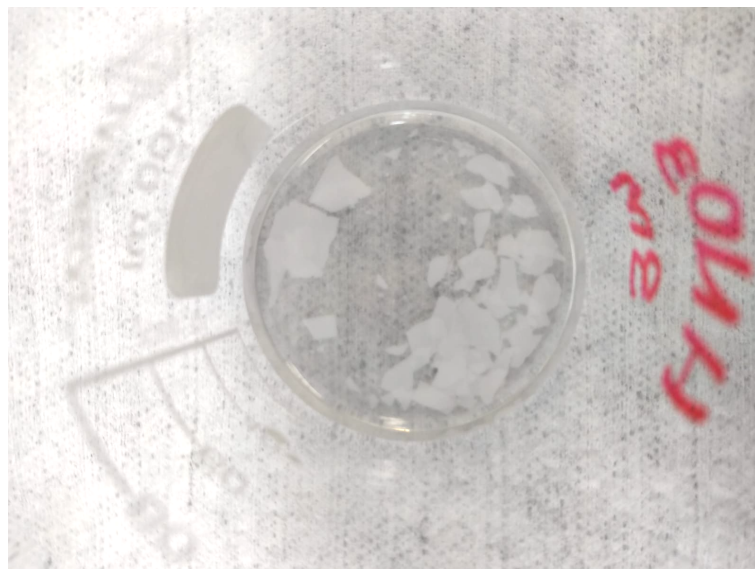
Inicialmente, foram avaliadas, tanto para as amostras de folha de ânodo quanto para a folha de cátodo, o uso de soluções de ácido nítrico nas concentrações 1, 2, 3, 5, 7 e 14 mol L⁻¹ sem a adição de outro ácido

Os testes foram iniciados pela folha de cátodo por apresentar uma maior facilidade na decomposição. Para 100 mg de amostra de folha, adicionou-se ao tubo digestor 10 mL de solução. Após a etapa de aquecimento de acordo com o programa apresentado na Tabela 2, o extrato foi aferido com água ultrapura em balão de 100 mL.

Para as amostras de folha de cátodo a decomposição foi completa em todas as concentrações de ácido nítrico testadas. Sendo assim, buscando reduzir o volume da solução final para que os analitos de interesse estivessem mais concentrados, foi realizado novamente o teste para as soluções de concentração 1 e 3 mol L⁻¹ e o volume aferido para 25 mL com água ultrapura.

As amostras de folha de ânodo foram testadas nas mesmas condições com as soluções de ácido nítrico entre 1 e 14 mol L⁻¹ e o mesmo programa de aquecimento anteriormente mencionado foi utilizado. No entanto, a decomposição não foi completa para nenhuma das concentrações avaliadas, restando resíduos sólidos em solução como pode ser visto no exemplo apresentado na Figura 8.

Figura 8 - resíduo sólido de decomposição incompleta de folha de anodo em solução HNO₃ 3 mol L⁻¹.



Fonte: autor.

Possivelmente, esse fato foi causado pela presença de uma camada de óxido significativamente maior devido ao processo de formação deste material, em comparação com as folhas de cátodo. Considerando que a decomposição com água régia foi completa, optou-se por testar novas soluções com proporções de ácido nítrico e ácido clorídrico.

5.1.2 Avaliação do Volume de Ácido Clorídrico

A adição do HCl no método de decomposição das folhas se mostrou de extrema importância, pois o ácido clorídrico apesar de sozinho não ser um potencial oxidante, quando combinado com o ácido nítrico formam produtos com alto poder oxidativo. Outro ponto que também favorece a decomposição é a capacidade do HCl de dissolver o óxido de alumínio, essa característica é especialmente importante para as folhas de ânodo.

Foram avaliadas, inicialmente, as concentrações seguindo a mesma proporção de ácidos da água régia (HCl e HNO₃, 3:1, respectivamente) com as soluções de ácido nítrico 7, 5, 3 e 1 mol L⁻¹. Foi feita a adição de 10 mL da mistura ácida a 100 mg de folha de ânodo. Foi observado que a solução contendo HNO₃ 7 mol L⁻¹ apresentou coloração amarela mais intensa e uma maior viscosidade após a MWAD, o que está associado a maior concentração de ácidos presente.

As soluções contendo HNO₃ 5 e 3 mol L⁻¹ também apresentaram coloração amarelada, enquanto a solução contendo HNO₃ 1 mol L⁻¹ não apresentou coloração. A decomposição das amostras foi completa para todas as combinações testadas.

A partir destes resultados e considerando o objetivo de reduzir a concentração de ácidos em solução foram avaliadas as proporções para água régia invertida (HCl e HNO₃, 1:3, respectivamente) empregando as soluções de ácido nítrico 7, 5, 3 e 1 mol L⁻¹. Para estas soluções não foram observadas diferenças significativas de coloração. A decomposição foi completa para todas as proporções testadas.

Buscando reduzir ainda mais a proporção de ácido concentrado em solução, foram realizados testes de decomposição com HCl diluído, nas concentrações 6 e 1 mol L⁻¹ mantendo a proporção de água régia invertida, em ambos os casos a decomposição não foi completa, restando resíduos sólidos após o programa de aquecimento.

Sendo assim, optou-se pela solução composta por HNO_3 1 mol L^{-1} e HCl concentrado na proporção de água régia invertida. Esta condição também foi adotada para as amostras de cátodo, buscando otimizar o método e garantir a dissolução completa dos óxidos de alumínio através do emprego do HCl .

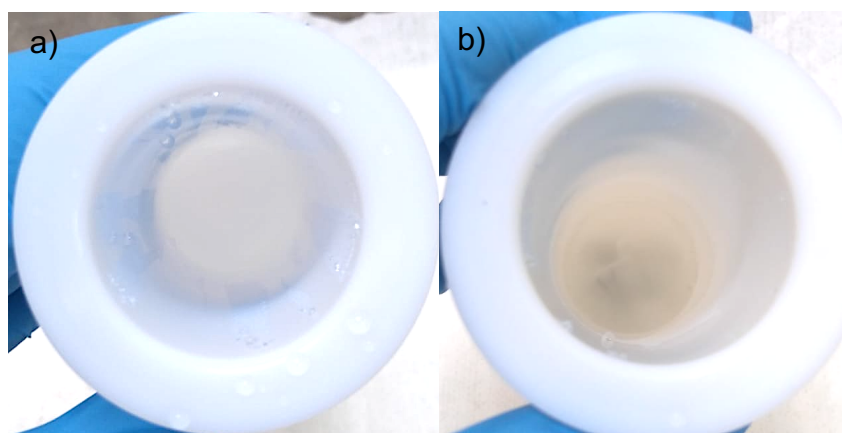
5.1.3 Influência da Massa de Amostra Frente ao Programa de Decomposição

A partir dos resultados obtidos na avaliação da composição da solução absorvedora, o método foi avaliado frente a diferentes massas de amostra.

Para a amostra de folha de ânodo, a avaliação foi feita com massas de 300, 400 e 500 mg nas condições de solução 7,5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de HCl concentrado e programa de aquecimento mencionado na Tabela 2. A decomposição foi completa apenas para 300 mg de amostra, para 400 e 500 mg restaram resíduos sólidos em solução como pode ser visto na Figura 9:

Figura 9 - aspecto visual das soluções obtidas com diferentes massas de amostra:

a) 300 mg de amostra e b) 500 mg de amostra.



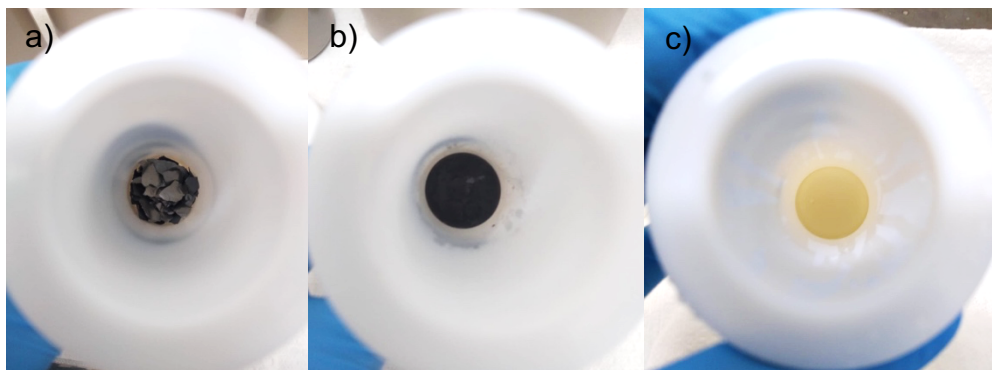
Fonte: autor.

Para a amostra de folha de cátodo, a avaliação foi feita com 300 e 500 mg, a decomposição foi completa para ambas as quantidades de massa.

A reação de decomposição para as amostras de cátodo inicia-se quase que instantaneamente após a adição da solução ácida ao tubo, e devido a formação de vapores neste processo espera-se alguns minutos antes de realizar o fechamento dos frascos. Frente a esta alta reatividade da amostra com a solução, optou-se por não

testar massas maiores e considerar para o método otimizado a massa de 500 mg de amostra. A Figura 10 apresenta a decomposição da amostra antes e depois do aquecimento em micro-ondas:

Figura 10 - aspecto visual amostra de cátodo antes e após o programa de aquecimento: a) antes da adição da solução ácida, b) após a reação de decomposição inicial e c) após o programa de aquecimento em micro-ondas.



Fonte: autor.

5.1.4 Avaliação do Programa de Aquecimento

Após a avaliação da concentração da solução absorvedora, foram realizados testes para avaliar o programa de aquecimento, buscando as condições experimentais para uma decomposição completa em menor tempo. Para folha de ânodo o programa de aquecimento avaliado seguiu o uso de 300 mg de amostra em 10 mL de solução composta por 7,5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de HCl concentrado. Foi aplicado o programa de aquecimento número 2 apresentado na Tabela 4:

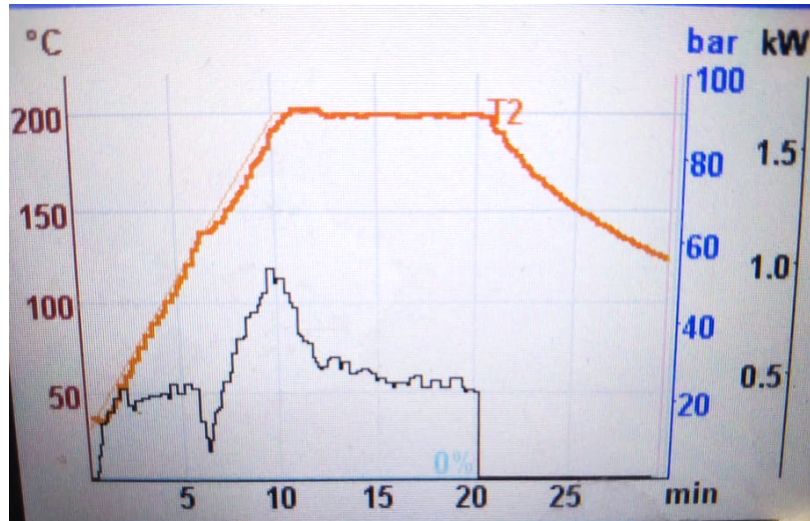
Tabela 4 - programa de aquecimento empregado para folhas de ânodo

Programa	Potência (W)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)	Resfriamento (min)
1	1200	230	20	15	15
2	1500	200	10	10	10

O programa 1 apresentado na tabela anterior é o programa empregado no método de referência, como pode ser observado, o programa proposto apresenta uma redução de 20 minutos no tempo total do programa e uma redução de 30 °C na temperatura de aquecimento. Foram reduzidos o tempo de rampa, o tempo de

permanência e o tempo de resfriamento. A decomposição da amostra de ânodo foi completa nestas condições. A Figura 11 apresenta o perfil do programa de aquecimento para a decomposição de 300 mg de amostra.

Figura 11 - programa de aquecimento folhas de ânodo.



Fonte: autor.

Como pode-se observar na Figura 11 em aproximadamente 7 minutos a potência irradiada decai, este comportamento se deve a um aumento da pressão interna, onde o sistema interrompe a irradiação para manter a temperatura selecionada. A potência atinge um máximo de 1000 W próximo a 10 minutos e decai sem atingir a potência estabelecida de 1500 W. Durante o período de permanência a potência diminui ainda mais se mantendo entre 550 e 400 W. Sendo assim, não há necessidade de aplicação de uma potência tão elevada, podendo ser aplicada uma potência de 800 W sem prejudicar a decomposição da amostra. Desta forma a potência final foi alterada para 800 W e o programa de aquecimento final otimizado ficou conforme o apresentado na Tabela 5:

Tabela 5 - programa de aquecimento final para amostras de ânodo

Potência (W)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)	Resfriamento (min)
800	200	10	10	10

Considerando que a matriz da folha de cátodo é menos complexa que a de ânodo e que sua decomposição é iniciada antes da etapa de aquecimento em micro-ondas, foi

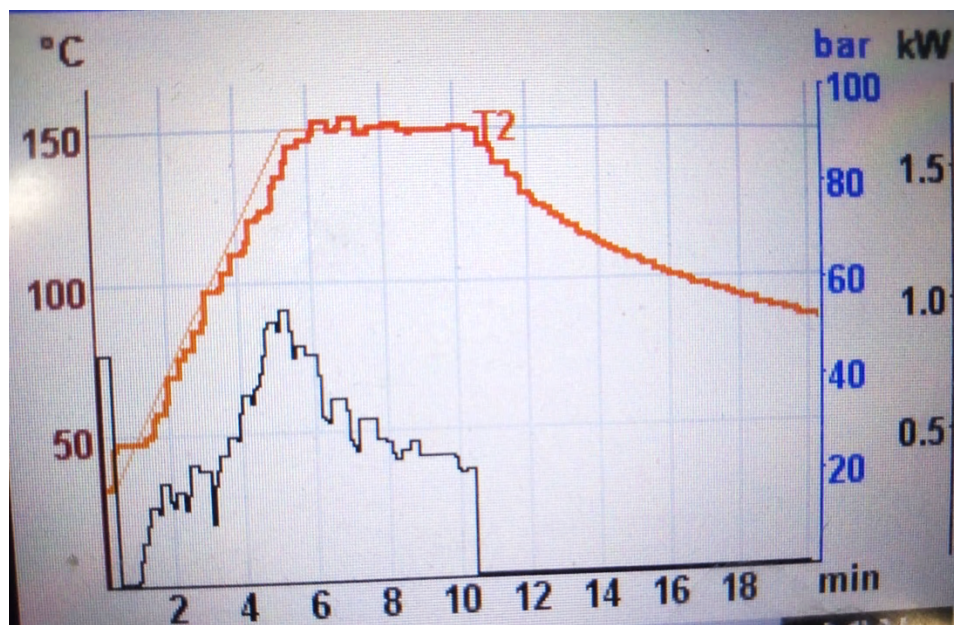
avaliada a redução em 5 min do tempo de rampa e de permanência, conforme o programa de número 2 apresentado na Tabela 6:

Tabela 6 - Programa de aquecimento empregado para folhas de cátodo.

Programa	Potência (W)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)	Resfriamento (min)
1	1200	230	20	15	15
2	1500	150	5	5	10

Neste caso, o programa proposto apresenta uma redução de 30 minutos no tempo total do programa em comparação com o método de referência (programa 1) e uma redução de 80 °C. Nesta proposta foi reduzido o tempo de rampa e o tempo de permanência para 5 minutos e o tempo de resfriamento para 10 minutos. A decomposição da amostra de cátodo foi completa nestas condições. A figura 12 apresenta o perfil do programa de aquecimento para a decomposição de 500 mg de amostra.

Figura 12 - programa de aquecimento folhas de cátodo



Fonte: autor.

Pode-se observar na Figura 12 que o perfil de potência é bem semelhante ao perfil da amostra de ânodo, em aproximadamente 5 minutos a potência irradiada atinge um máximo de 1000 W e decai, também sem atingir a potência aplicada de

1500 W. Durante o período de permanência a potência diminui ainda mais se mantendo entre 650 e 350 W e assim como para o programa de aquecimento para amostras de ânodo, não há necessidade de aplicação de uma potência tão elevada, podendo ser aplicada a mesma potência de 800 W sem prejudicar a decomposição da amostra. O programa de aquecimento final otimizado para amostras de cátodo ficou conforme o apresentado na tabela 7:

Tabela 7 - programa de aquecimento final otimizado para folhas de cátodo.

Potência (W)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Permanência (min)	Resfriamento (min)
800	150	5	5	10

Com base nos testes realizados, pode-se dizer que as melhores condições para decomposição de 300 mg de folhas de ânodo e 500 mg de folhas de cátodo foram obtidas empregando-se solução ácida composta por 7,5 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹ e HCl concentrado, nos respectivos programas de aquecimento mencionados anteriormente.

5.2 Figuras De Mérito

Como figuras de mérito neste trabalho foram avaliados os limites de detecção, quantificação e exatidão para o método proposto e o método de referência.

5.2.1 Limite de Detecção e Quantificação

Os brancos do método proposto foram calculados a partir de dez medidas consecutivas dos brancos, os limites de detecção e quantificação foram calculados como $LQ=10s+x$ e $LD=3s+x$, onde s é o desvio padrão e x a média das medidas. Os LDs e LQs determinados por ICP-OES são apresentados na Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 - Limite de detecção e limite de quantificação, em ng g^{-1} , para os metais de interesse via ICP-OES.

Elemento	Método Proposto		Método Referência	
	LQ	LD	LQ	LD
Cr	19,865	2,653	31,539	8,06
Mn	4,545	1,723	3,179	1,368
Ni	5,474	2,031	14,583	10,511
Fe	0,187	0,17	0,809	0,286
Cu	0,005	-	0,058	0,019
Mg	39,976	37,766	105,954	79,642
Ti	7,048	3,754	7,444	2,586
Zn	5,075	3,642	57,02	40,268

Como pode ser observado, os LQs são menores para o método proposto, exceto para o Mn, estes valores provavelmente estão relacionados com os menores volumes de ácido adicionado.

5.2.2 Exatidão do Método

A avaliação da exatidão das medidas por ICP-OES foi feita a partir da análise de dois CRMs nas mesmas condições das amostras, para tal, foi utilizado o CRM NIST 1643e (*trace elements in water*) e o CRM SCP Science (EP-H-3 *drinking water high*) os resultados obtidos estão apresentado nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 9 - Valores obtidos em μgL^{-1} para a avaliação da exatidão do método com o CRM NIST 1643e.

Elemento	Valor Certificado	Valor Encontrado	Concordância (%)
Cr	20,4	19,35±1,53	95
Cu	22,76	*	-
Fe	98,1	50,20±0,001	51
Mg	8037	5669,43±44,10	71
Mn	38,97	40,09±0,23	103
Ni	62,41	61,86±1,17	99
Ti	**	5,31±0,94	-
Zn	78,5	78,51±0,56	100

*valor abaixo do limite de detecção instrumental.

** valor não informado no certificado.

De acordo com os valores obtidos, é possível que existam interferências nas medidas de Fe e Mg, uma vez que a sua concordância ficou baixa, essa questão pode ser melhorada realizando otimizações nos parâmetros do equipamento para futuras medidas. Para os demais elementos testados não há indicativo de interferência considerando que a concordância está entre 95 e 103%.

Tabela 10 - Valores obtidos em mgL^{-1} para a avaliação da exatidão do método com o CRM SCP Science.

Elemento	Valor Certificado	Valor Encontrado	Concordância (%)
Cr	24,2±0,9	25,3±0,66	105
Cu	48,7±1,3	31,9±3,6	66
Fe	46,9±0,5	13,7±0,9	29,2
Mg	331±7	263,4±9,2	80
Mn	10,9±0,3	11,8±0,5	108
Ni	24,2±0,5	26,1±0,3	108
Ti	*	0,1±0,03	-
Zn	242±4	273,4±2,5	113

*valor não informado no certificado

Pode-se observar que assim como para o CRM NIST, neste caso também houve interferências na medida de Fe e Cu, o que confirma que ajustes precisam ser realizados para a correta quantificação nesta curva de calibração. Para os demais

elementos avaliados não há indícios de interferência considerando que a concordância se manteve entre 80 e 113%.

5.3 Determinação de Metais Contaminantes

A determinação de metais contaminantes foi feita por ICP-OES após a otimização do método de decomposição das amostras.

Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos para Cr, Ni, Mn, Mg, Zn, Ti, Fe e Cu para o método proposto e pelo método de referência. O limite de quantificação (LQ) foi calculado seguindo a recomendação da IUPAC, onde $LQ=10s+ x$, onde s é o desvio padrão obtido após 10 leituras de branco e x a média dos brancos.

Tabela 11 - resultados obtidos em $\mu\text{g g}^{-1}$ após a determinação dos metais por ICP-OES (média \pm desvio padrão, $n=3$).

Elemento	Método otimizado		Método de referência	
	Ânodo	Cátodo	Ânodo	Cátodo
Cr	1,454 \pm 0,283	5,215 \pm 0,110	< LQ	< LQ
Cu	44,75 \pm 0,86	939,8 \pm 34,1	35,35 \pm 17,35	638,8 \pm 5,6
Fe	10,69 \pm 5,19	2366 \pm 119	4,08 \pm 3,44	1712 \pm 3
Mg	0,3097 \pm 0,0473	7,392 \pm 0,040	< LQ	1,60 \pm 0,53
Mn	< LQ	26,32 \pm 0,16	< LQ	22,22 \pm 0,22
Ni	2,955 \pm 0,092	22,44 \pm 0,11	< LQ	15,37 \pm 0,50
Ti	0,9430 \pm 0,2660	130,1 \pm 7,7	24,020	68,09 \pm 4,83
Zn	2,748 \pm 0,198	58,96 \pm 0,31	12,90 \pm 3,71	64,91 \pm 9,48

Como pode ser observado, pelo método de referência a concentração dos metais Cr, Mn, Ni e Mg ficaram abaixo do limite de quantificação para a amostra de ânodo, isso ocorre devido aos analitos estarem muito diluídos na solução, além de serem testados em uma curva analítica que não estava estabelecida para concentrações mais elevadas. No método de referência as soluções finais eram analisadas em uma curva de 0,05 a 1,25 mg.kg^{-1} e por vezes os elementos ficavam abaixo do limite de quantificação ou eram quantificados com desvio padrão muito alto.

Para o método proposto, a curva empregada foi de 25 a 275 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, tornando possível quantificá-los, exceto Mn que se manteve abaixo do limite de quantificação. Além de quantificar mais elementos, estes foram quantificados com maior precisão, considerando que os desvios das medidas foi reduzido. Para os metais Fe e Cu, as análises seguiram sendo realizadas na curva do método de referência pois estes elementos estão presentes em quantidades significativamente maiores, não sendo possível quantificá-los de forma correta em uma curva com concentrações mais baixas.

Quando comparado com o emprego de ácidos concentrados, podem ser citadas como vantagens deste método a possibilidade de trabalhar com menores volumes de reagentes, menores valores de branco e conseqüentemente, menores limites de detecção. Além disso, há uma diminuição no risco ocupacional para o analista e também uma significativa redução no volume de resíduo gerado. O preparo das amostras pode ser feito em menor tempo, gerando assim uma economia de recursos energéticos.

5.4 Comparação Entre o Método Do Fabricante e o Método Proposto para o Preparo De Amostra

Ao comparar o método proposto com o método de referência pode-se observar que apesar de não diferirem quanto ao número de etapas, o método proposto se tornou mais adequado para cada tipo de amostra, enquanto o método de referência seguia um único padrão para ambos os tipos de folhas.

No método proposto, houve um aumento de 100 mg de amostra para 300 mg de amostra de folhas de ânodo e 500 mg de amostra de folha de cátodo. Foi possível, ainda, reduzir em mais de 40% o percentual de ácido empregado na solução absorvedora, assim como foi reduzido o volume da solução final de 100 para 25 mL, reduzindo significativamente a diluição dos analitos.

Em relação ao programa de aquecimento em forno micro-ondas, foi possível estabelecer programas diferentes para cada tipo de folha, onde para amostras de folha de ânodo obteve-se uma redução de 20 minutos no tempo total do programa passando de 50 para 30 minutos e para amostras de folha de cátodo a redução foi ainda maior, passando de 50 para 20 minutos, uma redução de 30 minutos no tempo total do programa. Ainda em relação ao programa de aquecimento, foi possível reduzir

a temperatura de ambos de 230 °C para 200 °C e 150 °C para folhas de ânodo e cátodo, respectivamente. A Tabela 12 apresenta a comparação entre os parâmetros mencionados para os dois métodos.

Tabela 12 - comparação entre método proposto e método de referência para decomposição e análise de metais em folhas de alumínio ânodo e cátodo.

Parâmetros	Método Proposto		Método de Referência
	Ânodo	Cátodo	
Massa máxima de amostra (mg)	300	500	100
Composição da solução	7,5 mL de HNO ₃ 1 mol L ⁻¹ 2,5 mL de HCl 37%		2 mL de HNO ₃ 65% 3 mL de H ₃ PO ₄ 85% 5 mL de HCl 37%
Volume final da solução (mL)		25	100
Tempo de decomposição (min)	30	20	50
Temperatura (°C)	200	150	230

6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA E AMBIENTAL

A avaliação econômica e ambiental deste trabalho foi realizada levando-se em consideração a economia gerada pela redução do uso de reagentes, diminuição do tempo de uso do equipamento e menor volume de resíduos gerados.

Para o cálculo de economia do custo de análise foram considerados os volumes de reagente utilizados para a decomposição das amostras, limpeza do material e preparo das curvas de calibração, a mão de obra do analista e o tempo demandado para cada rodada de preparo das amostras. A Tabela 13 apresenta o custo anual comparativo entre o método de referência e o método proposto.

Tabela 13 - Análise de custo do método proposto comparativo ao método de referência com base anual.

	Contribuintes	Consumo (anual)	Unidade	Valor da Unidade	Valor Gasto (anual)	Nº de amostras analisadas (anual)	Custo por Amostra
Método de Referencia	HCl	39	L	R\$ 129,00	R\$5.031,00	3640	R\$12,85
	HNO ₃	27,3	L	R\$141,00	R\$3.849,30		
	H ₃ PO ₄	23,4	L	R\$132,00	R\$3.088,80		
	mão de obra	2340	h	R\$14,88	R\$34.819,20		
	Total:				R\$46.788,30		
Método Proposto	HCl	29,3	L	R\$ 129,00	R\$3.779,70	5460	R\$7,63
	HNO ₃	21,7	L	R\$141,00	R\$3.059,70		
	mão de obra	2340	h	R\$14,88	R\$34.819,20		
	Total:				R\$41.658,60		

Pode-se observar que a diferença de custo anual não difere tão significativamente, mesmo com a retirada de um dos reagentes utilizados no método de referência, mas ao compararmos o número de amostras analisadas no mesmo período a diferença se torna significativa, pois pelo método proposto é possível analisar 1820 amostras a mais que pelo método de referência, o que diminui em R\$5,22 o custo por amostra, ou seja, quase pela metade do custo. Esse aumento no número de amostras se deve a diminuição do tempo de uso do micro-ondas, o que proporciona um aumento da frequência de uso.

Para a análise ambiental foi considerado a redução de volume de resíduo gerado ao reduzir o volume da solução final de 100 para 25 mL. Foram incluídos no cálculo o volume de resíduos gerados pelas soluções de limpeza e preparo das curvas de calibração. Seguindo os mesmos parâmetros utilizados na Tabela 13, obteve-se como resultado que o método de referência geraria anualmente 936 litros de resíduo para a análise de 3640 amostras, enquanto o método proposto geraria 487,5 litros de resíduo para a análise de 5460 amostras. Com base nestes valores, pode-se dizer que o impacto ambiental do método proposto é muito positivo, pois reduz significativamente o uso de água e o volume de resíduo gerado.

7 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA

Os impactos deste trabalho na cadeia tecnológica estão diretamente relacionados a garantia da qualidade e do correto funcionamento do produto final. A partir da informação sobre a composição das folhas de alumínio ânodo e cátodo e seus possíveis contaminantes, pode-se prever se a folha poderá ser aplicada ou não em determinados produtos. Sabe-se que Fe e Cu exercem influência no comportamento correto de capacitores, podendo causar corrosões e outros danos. Para os demais metais não há estudos relacionando a sua presença a causas de danos, mas isso não é uma garantia de que eles não afetem de alguma forma o comportamento do produto, sendo assim, é uma boa opção manter o monitoramento destes também.

8 ATIVIDADE DE EXTENSÃO

Durante o período de estágio realizado na empresa TDK Eletronics do Brasil pude vivenciar a rotina do laboratório de desenvolvimento de produtos e também do laboratório de controle de qualidade e com isso observar alguns desafios da rotina e a possibilidade de melhorias em alguns procedimentos realizados.

Neste período surgiu a demanda da empresa por um método de análise para quantificação de pureza das folhas de alumínio utilizadas como ânodo e catodo nas linhas de produção. Junto a meus supervisores de estágio discuti a possibilidade de realizar um estudo para melhoria do método até então aplicado. A partir deste estudo tornou-se pertinente levar esta demanda para universidade, tornando-se assim tema deste projeto tecnológico.

A proposta de melhoria que foi realizada neste trabalho consistiu em avaliar o método atual de preparo das amostras de folhas, onde foi analisado a influência da concentração de HNO_3 e HCl e suas proporções na mistura ácida, para a decomposição das folhas de Al e assim determinar as concentrações adequadas para completa decomposição e/ou extração dos analitos. Foram avaliados também os parâmetros de temperatura, potência e tempo para obter uma maior eficiência na etapa de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.

O objetivo deste estudo foi obter um método de preparo de amostras mais robusto que o atual, com resultados mais precisos, economizando recursos e diminuindo a geração de resíduos.

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a proposta de desenvolver uma melhoria no processo de preparo e análise de amostras de folhas de alumínio realizadas na empresa TDK Eletronics do Brasil foi realizada com sucesso, pois o desenvolvimento deste trabalho se deu unindo conhecimentos teóricos adquiridos na unidade acadêmica, orientação e suporte tanto pela universidade quanto pela empresa e vivência no mercado de trabalho, cumprindo assim com os objetivos propostos pela universidade para a realização de práticas extensionistas.

9 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível realizar a otimização do método de preparo de amostra por MWAD empregado na decomposição de folhas de alumínio do tipo ânodo e cátodo para posterior determinação de metais contaminantes por ICP-OES.

A partir da avaliação da concentração e proporções de ácidos na composição da solução absorvedora, pode-se realizar a melhoria desta solução obtendo uma solução composta por 7,5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} e 2,5 mL de HCl concentrado, o que é uma redução bastante significativa em relação ao método de referência que além de empregar estes ácidos de forma concentrada, ainda empregava H_3PO_4 também concentrado.

O programa de aquecimento também foi satisfatoriamente otimizado, tendo seu tempo reduzido em 30 minutos para a decomposição de folhas de cátodo e em 20 minutos para a decomposição das folhas de ânodo.

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o método proposto demonstrou ser eficiente na decomposição de até 300 mg de amostras de folha de ânodo e até 500 mg de amostras de folha de cátodo, principalmente por este ganho de massa de amostra estar associado a uma redução de tempo, temperatura e potência do programa de aquecimento em micro-ondas, o que resulta também em economia de recursos energéticos.

O método proposto apresenta vantagens como redução do uso de ácidos concentrado e tempo de aquecimento, quando comparado ao método de referência. Além da significativa redução do volume de resíduos e melhora na quantificação dos metais Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti e Zn. O uso de ácidos diluídos também resultou em menores valores de branco e limites de quantificação e detecção para a maioria dos metais avaliados.

Foi possível ainda realizar uma melhoria do parâmetro de análise de metais por ICP-OES ao analisar as amostras em uma curva analítica com concentrações mais baixas. Para os metais Fe, Cu e Mg que estão presentes em altas concentrações, principalmente nas amostras de folha de cátodo, é possível observar algumas interferências nas medidas, mas acredita-se que seja algo plausível de ser resolvido com a otimizações futuras de parâmetros do ICP-OES como volume de gás e introdução da amostra por exemplo.

REFERÊNCIAS

1. CARDOSO, José Guilherme da Rocha; CARVALHO, Pedro Sérgio Landim de; FONSECA, Paulo Sergio Moreira da; SILVA, Marcelo Machado da; ROCIO, Marco Aurélio Ramalho. **A indústria do alumínio: estrutura e tendências**. 33. ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2011.
2. HYDRO. Como é feito o alumínio?: Conheça os principais pontos da produção do alumínio, desde a bauxita, ao alumínio primário, uso e reciclagem. **Hydro**, 2023. Disponível em: <https://www.hydro.com/pt-br>. Acesso em: 23 jul. 2023.
3. SILVA, Fernanda Trombetta Da. **Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química., Porto Alegre, 2010.
4. Sung-mo Moon, Su-il Pyun, **The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions**, *Electrochimica Acta*, volume 43, issues 21–22, 1998, pages 3117-3126, issn 0013-4686, [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(97\)10194-3](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(97)10194-3).
5. ARAUJO, João Victor De Sousa; SILVA, Rejane Maria Pereira Da; KLUMPPA, Rafael Emil; COSTA, Isolda. **O processo de anodização do alumínio e suas ligas: uma abordagem histórica e eletroquímica**. *Quím nova* [internet]. 2021aug;44(8):999–1011. Available from: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170748>. Acesso em 24/07/2023
6. ALVES, Alan Persico. **Projeto de capacitores eletrolíticos de alumínio para aplicações industriais**. 2019. Monografia (Bacharel em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, 2019.
7. GIRARDI, Alessandro. **Comportamento térmico de capacitores eletrolíticos de alumínio para aplicações automotivas**. 2015. Monografia (Bacharel em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia., Porto Alegre, 2015.
8. SILVA, Izabel Kaline Vicente da. **Avaliação de metodologia de preparo de amostra de petróleo por digestão ácida auxiliada por microondas para determinação de metais por icp-oes**. 2012. Dissertação (Mestrado em engenharia de petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia., Natal, 2012.

9. KNORR, Camila de Iellis. **Combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada (fmic) para decomposição de condimentos de origem vegetal para posterior determinação de metais por icp oes.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós graduação em Química., Santa Maria, 2011.
10. SOUZA, M de O, Rainha KP, Castro EVR, Carneiro MTWD, Ferreira R de Q. **Análise exploratória das concentrações dos metais na, ca, mg, sr e fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos.** Quím Nova [Internet]. 2015Aug;38(7):980–6. Available from: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150095>.
11. SKOOG, d. A.; WEST, d. M.; HOLLER, f. J.; CROUCH, s. R.; **Fundamentos de Química Analítica**, cengage learning: são paulo, 2008, 796-813; 990-995.
12. ARAÚJO, Geórgia C.L.; GONZALEZ, Mário H; FERREIRA, Antônio G; NOGUEIRA, Ana Rita A; NÓBREGA, Joaquim A. **Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials.** Spectrochimica acta part b: atomic spectroscopy, [s. l.], v. 57, ed. 12, p. 2121-2132, dezembro 2002., [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00164-7).
13. SANTANA, Fernanda A. de; BARBOSA, José T.P.; MATOS, Geraldo D.; KORN, Maria G.A.; FERREIRA, Sergio L.C. , **Direct determination of gallium in bauxite employing icp oes using the reference element technique for interference elimination**, Microchemical Journal, volume 110, 2013, pages 198-201.
14. MUHAMMAD Saleem, Khurshid Anwar & Din Mohammad (1996) **Study of Matrix Effects on Determination of Trace Elements in Aluminum, Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 1) Selection of Spectral Lines.**, Analytical Letters, 29:10, 1871-1881.
15. SOUZA, Alexandre L., LEMOS, Sherlan G, OLIVEIRA, Pedro V., **A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after aluminum precipitation**, Spectrochimica acta part b: atomic spectroscopy, volume 66, issue 5, 2011, p. 383-388.
16. BARELA, P.S.; SILVA, N.A.; PEREIRA, J.S.F.; MARQUES, J.C.; RODRIGUES, L.F.; MORAES, D.P. **Microwave-assisted digestion using**

- diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. Fuel**, [s. l.], v. 204, p. 85-90, setembro 2017.
17. FLORES, Érico Marlon de Moraes. **Microwave-assisted sample preparation for trace element determination**. Santa Maria: Elsevier, 2014. 415 p. ISBN 978-0-444-59420-4.
 18. USP, Central Multiusuário de Análises Ambientais. **Fundamentos de espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP OES)**. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://CMAA.ESALQ.USP.BR/FUNDAMENTOS-ICP-OES/](https://CMAA.ESALQ.USP.BR/FUNDAMENTOS-ICP-OES/) ACESSADO EM 28/07/2023.
 19. PEREIRA, Juliana Severo Fagundes. **Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10405>. Acesso em: 25 ago. 2023.
 20. KRUG, Francisco José; NÓBREGA, j. De a. **A sequência analítica. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre prepare de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba, cena/usp, p. 13-58, 2008.
 21. KRUG, Francisco José. **VI Workshop sobre preparo de amostras UFSM: método de preparo de amostras**. 6. ed. rev. São Paulo: [s. n.], 2006. 282 p. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/525315565/Apostila-Preparo-de-Amostras-Francisco-Jose-Krug-6-edicao-1>. Acesso em: 29 jul. 2023.
 22. Krug, Francisco José **Métodos de preparo de amostras para análise elementar** / 2. ed. rev. ampl. / editado por Francisco José Krug; Fábio Rodrigo Piovezani Rocha. - - São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019. 586 p. : il. ISBN 978-85-64099-22-7
 23. TDK, catálogo interno hec. Acessado em 15/08/2023.
 24. TDK, catálogo interno kdk. Acessado em 15/08/2023.
 25. TDK, catálogo interno jcc. Acessado em 15/08/2023.
 26. TDK, catálogo interno toyo. Acessado em 15/08/2023.

27. JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, SEPTEMBER 1988, VOL. 3 829 **Dissolution of α -Alumina for Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**" Edwin H. Homeier, Ronald J. Kot, Lorenz J. Bauer and John T. Genualdi Allied-Signal Corporation, Engineered Materials Research Center Inc., 50 E. Algonquin Road, Des Plaines, IL 60017, USA
28. LPEZ-LORENTE á, pena-pereira f, pedersen-bjergaard s, zuin vg, ozkan sa, psillakis e. **the ten principles of green sample preparation. trac trends in analytical chemistry.** 2022 mar 1;148:116530.
29. NASCIMENTO, Mariele Samuel. Química BTA Aditivos. **A importância da etapa de preparo de amostras para o controle de qualidade das análises na indústria química.** Disponível em: [HTTPS://WWW.BTAADITIVOS.COM.BR/BR/BLOG/A-IMPORTANCIA-DA-ETAPA-DE-PREPARO-DE-AMOSTRAS-PARA-O-CONTROLE-DE-QUALIDADE-DAS-ANALISES-NA-INDUSTRIA-QUIMICA/189/](https://www.btaaditivos.com.br/BR/BLOG/A-IMPORTANCIA-DA-ETAPA-DE-PREPARO-DE-AMOSTRAS-PARA-O-CONTROLE-DE-QUALIDADE-DAS-ANALISES-NA-INDUSTRIA-QUIMICA/189/) acessado em 26/08/2023.
30. MILESTONE. ETHOS EASY: Advanced Microwave Digestion System. In: MILESTONE. **ETHOS EASY**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ethos-easy>. Acesso em: 14 fev. 2023
31. REIS, Edgar Miguel Sobral dos . **Implementação e validação de um método de ensaio em ICP- -OES para a determinação de metais totais em amostras de água**, 2018.
32. VIRGILIO, Alex. Métodos experimentais de análise química. Universidade de São Paulo Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5803668/mod_resource/content/2/Aula-ICP-MS.pdf. Acessado em 28/08/2023.

