



UFSM

Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DA AMOSTRAGEM DIRETA-GF AAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATÉRIAS-PRIMAS
PARA A PRODUÇÃO DE POLIURETANOS**

Luiz Frederico Rodrigues

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2010

**APLICAÇÃO DA AMOSTRAGEM DIRETA-GF AAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM METÉRIAS-PRIMAS
PARA A PRODUÇÃO DE POLIURETANOS**

por

Luiz Frederico Rodrigues

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Maria (RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de

Doutor em Química

Santa Maria, RS - Brasil

2010

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DA AMOSTRAGEM DIRETA-GF AAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM METÉRIAS-PRIMAS
PARA A PRODUÇÃO DE POLIURETANOS**

elaborada por

Luiz Frederico Rodrigues

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (CESNORS)

Dr. Julio Cezar Paz de Mattos (Polimate-SP)

Prof. Dr. Edson Irineu Muller (UFSM-RS)

Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM-RS)

Santa Maria, 04 de fevereiro de 2010.

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Carlos e Marlise, os quais sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida. Palavras não são suficientes para descrever a magnitude do amor demonstrado por eles durante essa jornada temporária da vida.

“Toda carne é como a erva, e toda a sua glória, como a flor da erva; seca-se a erva, e cai a sua flor; a Palavra do Senhor, porém, permanece eternamente”. I Pedro 1.24, 25b

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, pela sua orientação, confiança, amizade e pelo exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, pela amizade, exemplo profissional e confiança durante os anos de aprendizado na universidade.

Aos Profs. Drs. Rodrigo Bolzan, Edson Muller e Neri Paniz pela participação como banca examinadora e valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Dr. Julio Cezar Paz de Mattos, pela participação como membro da banca examinadora, pela amizade, paciência e ensinamentos demonstrados durante este trabalho.

À minha noiva Mirelen, pelo seu amor, apoio e compreensão durante a elaboração da tese.

Aos amigos do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais, pela amizade, entusiasmo profissional e os bons momentos vividos durante esses anos.

Aos funcionários Ademir e Valéria, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	<i>xxi</i>
Lista de Tabelas	<i>xviii</i>
Lista de Abreviaturas e Símbolos	<i>xx</i>
Resumo	<i>xxiii</i>
Abstract	<i>xiv</i>
1. Introdução	1
2. Revisão da Literatura	4
2.1. Materiais poliméricos	4
2.1.1. Isocianatos	5
2.1.2. Principais reações dos isocianatos	7
2.1.3. Produção dos poliuretanos.....	9
2.1.4. Influência dos metais nas propriedades dos poliuretanos	13
2.2. Metais em polímeros.....	16
2.3. Procedimentos de decomposição de polímeros.....	18
2.3.1. Decomposição em sistema aberto por via seca.....	18
2.3.2. Fusão.....	20
2.3.3. Decomposição em sistema fechado por via úmida.....	21
2.3.4. Combustão em sistema fechado.....	26
2.4. Amostragem direta para polímeros.....	29
2.5. Amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....	32
2.5.1. Sistemas de introdução de amostras sólidas no tubo de grafite.....	33

2.5.2. Homogeneidade das amostras.....	35
2.5.3. Influência da massa de amostra.....	36
2.5.4. Calibração	37
2.5.5. Uso de modificadores.....	39
2.5.5.1. Analito mais volátil que a matriz.....	40
2.5.5.2. Analito com volatilidade similar a da matriz.....	42
2.5.5.3. Analito menos volátil que a matriz.....	43
2.6. Aplicação da amostragem direta por GF AAS.....	43
3. Materiais e Métodos.....	48
3.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA.....	48
3.1.1 Análise elementar.....	48
3.1.2. Aquisição dos espectros de infravermelho.....	48
3.1.3. Ressonância magnética nuclear.....	49
3.2. Reagentes.....	49
3.3. Materiais diversos.....	50
3.4. Descontaminação dos materiais diversos.....	50
3.5. Amostras.....	51
3.6. Homogeneização das amostras	52
3.7. Procedimentos de decomposição.....	53
3.7.1. Decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto.....	56
3.7.1.1. Procedimento 1 - somente HNO ₃	57
3.7.1.2. Procedimento 2 - mistura de H ₂ SO ₄ e HNO ₃	57
3.7.2. Decomposição assistida por radiação micro-ondas.....	57
3.7.2.1. Procedimento 3 - mistura de HCl e HNO ₃	58
3.7.2.2. Procedimento 4 - somente HNO ₃	58

3.7.2.3. Procedimento 5 - mistura de H ₂ SO ₄ e HNO ₃	59
3.8. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	60
3.9. Determinação do teor de carbono residual.....	62
3.10. Amostragem direta por GF AAS.....	62
3.10.1. Instrumentação e condições de operação.....	62
3.11. Calibração.....	64
3.12. Determinação de elementos traços em PMDI e MDA	64
3.13. Determinação dos limites de detecção para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni por DS-GF AAS	65
3.14. Comparação estatística dos resultados obtidos por DS-GF AAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição	65
4. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	67
4.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA.....	67
4.1.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por análise elementar.....	67
4.1.2. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por infravermelho.....	68
4.1.3. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por RMN.....	68
4.2. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de decomposição aberto por aquecimento convencional.....	75
4.3. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de decomposição fechado com aquecimento por micro-ondas.....	77
4.4. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de combustão iniciada por micro-ondas.....	82
4.4.1. Determinação dos contaminantes no papel e na cápsula utilizados durante o procedimento de combustão.....	82
4.4.2. Volume do iniciador de combustão.....	82
4.4.3. Determinação das pressões máximas atingidas durante o processo de combustão para diferentes massas de amostra.....	83

4.4.4. Estudo das soluções absorvedoras para a absorção de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni após a combustão iniciada por micro-ondas.....	87
4.5. Determinação do teor de carbono residual.....	89
4.6. Comparação dos resultados da decomposição por via úmida e combustão iniciada por micro-ondas	90
4.7. Amostragem direta por GF AAS.....	94
4.8. Otimização das melhores condições de pirólise e atomização	94
4.8.1. Otimização do programa de temperatura e tempo para cromo.....	95
4.8.2. Otimização do programa de temperatura e tempo para níquel.....	98
4.8.3. Otimização do programa de temperatura e tempo para magnésio	102
4.8.4. Otimização do programa de temperatura e tempo para manganês	105
4.8.5. Otimização do programa de temperatura e tempo para ferro	108
4.8.6. Otimização do programa de temperatura e tempo para sódio	110
4.9. Efeito da massa de amostra	114
4.10. Avaliação e discussão dos resultados	124
4.11. Limites de detecção.....	127
5. Conclusão.....	128
6. Referências Bibliográficas.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais isômeros estruturais do MDI.....	6
Figura 2.	Principais reações dos isocianatos.....	8
Figura 3.	Reação do grupamento isocianato com ácidos.....	9
Figura 4.	Reações de condensação dos isocianatos (dimerização).....	9
Figura 5.	Principais isômeros estruturais do MDA.....	10
Figura 6.	Etapas da produção industrial do MDI: A) organograma simplificado; B) etapas reacionais	12
Figura 7.	(A e C) Curvas termogravimétricas dos poliuretanos e dos produtos de interação com Cu, Cr, Fe e Mn. (B e D) Curvas de termogravimetria derivada dos poliuretanos e dos produtos de interação com Cu, Cr, Fe e Mn.....	15
Figura 8.	Suporte empregado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas associado a um equipamento comercial utilizando frascos de quartzo	28
Figura 9.	A) Esquema e dimensões, em mm, da plataforma de grafite desenvolvida para amostragem direta de sólidos	34
Figura 10.	A) Sistema automatizado de pesagem e amostragem direta de sólidos, B) Sistema manual de pesagem e amostragem direta de sólidos	35
Figura 11.	Possíveis maneiras de atingir a vaporização ou a atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz	40
Figura 12.	Fotografia da amostra de: (A) PMDI e MDA; (B) vista superior do frasco contendo a amostra de PMDI; (C) vista superior do frasco	

	contendo o MDA.....	52
Figura 13.	Forno de microondas (A) e rotor com os frascos de quartzo (B) utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas.....	54
Figura 14.	A) Suporte de quartzo empregado na combustão iniciada por micro-ondas. B) Suporte de vidro empregado na digestão por via úmida empregando micro-ondas.....	55
Figura 15.	Fotografia da amostra de PMDI preparada para: (A) o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas e (B) via úmida empregando micro-ondas.....	61
Figura 16.	Fluxograma dos procedimentos empregados para a determinação de Cr, Fe, Mn, Mg, Na e Ni em PMDI e MDA.....	66
Figura 17.	Espectro de infravermelho apresentando os principais estiramentos do PMDI.....	69
Figura 18.	Espectro de infravermelho apresentando os principais estiramentos do MDA.....	69
Figura 19.	A) Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do PMDI. B) Expansão $\delta 120\text{-}141$ ppm do Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do PMDI	71
Figura 20.	A) Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do MDA. B) Expansão $\delta 110\text{-}148$ ppm do Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do MDA	73
Figura 21.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H , CDCl_3/TMS) do PMDI.....	74
Figura 22.	Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H , CDCl_3/TMS) do MDA	75

- Figura 23.** A) Solução obtida após decomposição de 250 mg de PMDI com HNO_3 concentrado em sistema aberto por aquecimento convencional por doze horas a 120 °C; B) após a adição de H_2O ... 76
- Figura 24.** A) Solução obtida após decomposição de 250 mg de PMDI com HNO_3 e H_2SO_4 concentrados em sistema aberto por aquecimento convencional por doze horas a 150 °C; B) após a adição de H_2O .. 77
- Figura 25.** Solução obtida após decomposição de 200 mg de PMDI com HNO_3 e HCl concentrados em sistema fechado com aquecimento por micro-ondas por 40 min, temperatura e pressão máxima de 240 °C e 60 bar, respectivamente 78
- Figura 26.** Decomposição em sistema fechado utilizando micro-ondas: A) PMDI + 6 ml HNO_3 ; B) MDA + 6 ml HNO_3 , C) PMDI + 5 ml HNO_3 + 1 ml H_2SO_4 ; D) MDA + 5 ml HNO_3 + 1 ml H_2SO_4 . Programa empregado: Potência: 1400 W; Rampa: 25 min; Taxa máxima de aumento de pressão: 0,5 bar s^{-1} ; Tempo: 40 min; Pressão: 80 bar; Massa de amostra: 200 mg 79
- Figura 27.** Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas: A) MDI 400 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; B) MDI 500 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 , D) MDA 300 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; E) MDA 400 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; Programa empregado: Potência: 1400 W; Rampa: 25 min; Taxa: 0,5 bar s^{-1} ; Tempo: 40 min; Pressão: 80 bar 80
- Figura 28.** Recuperações obtidas pelo procedimento de decomposição por via úmida utilizando micro-ondas com uma mistura ácida de 2 mL de H_2SO_4 e 4 mL HNO_3 . ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações..... 81
- Figura 29.** Pressão máxima e variação de pressão máxima atingidas durante a decomposição por MIC com pressão inicial de 20 bar em função da massa de: ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações..... 84
- Figura 30.** Pressão máxima e variação de pressão máxima atingidas durante

- a decomposição por MIC para 200 mg de amostra em diferentes pressões iniciais de oxigênio: ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações 86
- Figura 31.** Recuperações obtidas pelo sistema de decomposição fechado por combustão iniciada por micro-ondas em HNO₃, em diferentes concentrações. A) PMDI e B) MDA. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações 88
- Figura 32.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para cromo: ● PMDI; ● solução aquosa (alíquota contendo 200 pg de cromo, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para PMDI foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 97
- Figura 33.** Variação do sinal de fundo para Cr: (—●—) amostra PMDI; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorvância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 97
- Figura 34.** Perfil dos sinais de Cr para (—) PMDI; (—) do sinal de fundo para PMDI e (—) da solução aquosa..... 98
- Figura 35.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para níquel: ● PMDI; ● solução aquosa (alíquota contendo 800 pg de níquel, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para PMDI foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 100
- Figura 36.** Variação do sinal de fundo para Ni: (—●—) amostra PMDI; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorvância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 100
- Figura 37.** Perfil dos sinais de Ni para (—) PMDI; (—) do sinal de fundo para PMDI e (—) da solução aquosa..... 101
- Figura 38.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para magnésio: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 5 pg de Mg,

- em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para PMDI e MDA foram normalizados para 1 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 103
- Figura 39.** Variação do sinal de fundo para Mg: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorvância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 103
- Figura 40.** Perfil dos sinais de Mg para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa..... 104
- Figura 41.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para manganês: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 75 pg de Mn, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para PMDI e MDA foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 106
- Figura 42.** Variação do sinal de fundo para Mn: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorvância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 106
- Figura 43.** Perfil dos sinais de Mn para PMDI (—) e MDA (—); dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa..... 107
- Figura 44.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para ferro: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 10 ng de Fe, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para as amostra de PMDI e MDA foram normalizados para 1 e 5 mg de amostra, respectivamente. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 109
- Figura 45.** Variação do sinal de fundo para Fe: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorvância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 109

- Figura 46.** Perfil dos sinais de Fe para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa..... 110
- Figura 47.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para sódio: • PMDI; • MDA; • solução aquosa (alíquota contendo 50 pg de Na, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3) 112
- Figura 48.** Variação do sinal de fundo para Na: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3)..... 112
- Figura 49.** Perfil dos sinais de Na para PMDI (—) e MDA (—); dos sinais de fundo para PMDI (—) e MDA (—) e da solução aquosa (—)..... 113
- Figura 50.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para cromo. □ representa uma determinação na amostra PMDI-3 e a linha horizontal representa a média da concentração de Cr na amostra 115
- Figura 51.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para níquel. □ representa uma determinação na amostra PMDI-3 e a linha horizontal representa a média da concentração de Ni na amostra 116
- Figura 52.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para magnésio. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Mg nas amostras 117
- Figura 53.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para manganês. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a linha horizontal representa a média da concentração de Mn nas amostras 119
- Figura 54.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para ferro. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e

(B) MDA-2 e a linha horizontal representa a média da concentração de Fe nas amostras	120
Figura 55. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para sódio. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Na nas amostras	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físicas e aplicações do MDI.....	7
Tabela 2.	Concentração máxima permitida de metais em polímeros	16
Tabela 3.	Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP OES e ICP-MS.....	56
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 3.....	58
Tabela 5.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 4.....	59
Tabela 6.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 5.....	60
Tabela 7.	Programas de aquecimento utilizados no procedimento MIC para a decomposição do PMDI e MDA.....	61
Tabela 8.	Parâmetros para a determinação de elementos traços em PMDI e MDA por DS-GF AAS.....	63
Tabela 9.	Programa de temperatura e tempo para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA por DS-GF AAS.....	64
Tabela 10.	Constituição elementar para as de PMDI e MDA (valores em %)....	68
Tabela 11.	Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos contaminantes presentes no papel e na cápsula empregados no procedimento de combustão iniciada por microondas (n=3).....	82

Tabela 12.	Teor de carbono residual nas amostras de PMDI e MDA após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC.....	89
Tabela 13.	Resultados obtidos para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA após a decomposição por via úmida assistida por micro-ondas e por MIC e posterior determinação por ICP OES	91
Tabela 14.	Condições experimentais para a decomposição por via úmida e MIC.....	93
Tabela 15.	Programas de temperatura e tempo utilizados na determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em PMDI e MDA por DS-GF AAS	114
Tabela 16.	Parâmetros de calibração obtidos para as amostras de PMDI e MDA por DS-GF AAS	123
Tabela 17.	Resultados obtidos para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA após decomposição via úmida assistida por micro-ondas e posterior determinação por ICP OES, por MIC e posterior determinação por ICP OES e ICP-MS e após determinação por DS-GF AAS (n=5)	126
Tabela 18.	Comparação dos limites de detecção para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em amostras de PMDI e MDA após a decomposição via úmida assistida por micro-ondas e por MIC com posterior determinação por ICP OES e para determinação por DS-GF AAS	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*.
2. ABS, terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno.
3. ANOVA, análise de variância, do inglês *analysis of variance*.
4. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
5. CRMs, materiais de referência certificados, do inglês *certified reference materials*.
6. CV AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês *cold vapor atomic absorption spectrometry*.
7. DS-GF AAS, amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
8. EDXRF, espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence*.
9. ETA-LEAFS, espectrometria de fluorescência por atomização eletrotérmica excitada por laser.
10. ETV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico, do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*.
11. FAAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*.
12. FTIR, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier transformer infrared spectroscopy*.

13. GC-MS, cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*.
14. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
15. HDPE, polietileno de alta densidade.
16. HPA, sistema de decomposição em alta temperatura e pressão, do inglês *high pressure asher*.
17. HR-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado de alta resolução, do inglês *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*.
18. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma - mass spectrometry*.
19. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*.
20. ISO, do inglês *International Organization for Standardization*.
21. LA-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser, do inglês *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*.
22. LD, limite de detecção.
23. LDs, limites de detecção.
24. LQ, limite de quantificação.
25. MDI, metileno-difenil-isocianato.
26. MDA, difenilmetano dianilina.
27. MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave induced combustion*.
28. NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*.
29. PE, polietileno.
30. PET, poli(tereftalato de etileno).

31. PFA, perfluoroalcoxi.
32. PMDI, metileno-difenil-isocianato polimérico.
33. PP, polipropileno.
34. PS, poliestireno.
35. PTFE, politetrafluoretileno.
36. PU, poliuretano.
37. PVC, poli(cloreto de vinila).
38. PVDF, fluoreto de polivinilideno.
39. R^2 , coeficiente de correlação linear.
40. RCC, teor de carbono orgânico residual, do inglês *residual carbon content*.
41. RMN, ressonância magnética nuclear, do inglês *nuclear magnetic resonance*.
42. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*.
43. STPF, temperatura estável na plataforma do forno, do inglês *stabilized temperature plataform furnace*.
44. SS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos, do inglês *direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
45. TI-IDMS, espectrometria de massa com ionização térmica e calibração por diluição isotópica, do inglês *isotope dilution thermal ionization mass spectrometry*.
46. TXRF, espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total, do inglês *total reflection X-ray fluorescence spectrometry*.
47. XRF, espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence spectrometry*.

RESUMO

Diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI) e difenilmetano dianilina (MDA) são importantes matéria-primas na indústria de poliuretanos. Esses produtos têm uma ampla aplicação em diversas áreas como a medicina, catálise e eletrônica. Atualmente, um considerável interesse tem sido dado em relação à presença de contaminantes metálicos em matérias-primas para a produção de polímeros, pois estes influenciam no processamento e alteram as propriedades térmicas dos produtos. Desta forma, neste trabalho é proposto um procedimento para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni utilizando a amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS). Inicialmente, obtiveram-se as curvas de pirólise e atomização para as amostras de PMDI, MDA e soluções de referência. Foi possível a quantificação dos analitos empregando a calibração com o uso de soluções de referência aquosas. Além disso, utilizou-se o recurso do corretor por efeito Zeeman com campo magnético variável para a construção de curvas analíticas com maior faixa de concentração, possibilitando a análise de amostras com concentrações mais elevadas. Foram empregadas massas de amostra entre 0,5 e 35 mg dependendo da concentração do analito. Foram obtidas boa linearidade ($R > 0,99$), relativamente boa precisão ($RSD < 15\%$) e limite de detecção entre $0,1 \text{ ng g}^{-1}$ para Fe e 3 ng g^{-1} para Ni. As amostras de PMDI e MDA foram decompostas utilizando diferentes procedimentos de decomposição: decomposição por via úmida em sistemas aberto por aquecimento convencional, micro-ondas e combustão iniciada por micro-ondas para posterior determinação por ICP OES e ICP-MS. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos mediante decomposição por via úmida (com aquecimento por micro-ondas e combustão iniciada por micro-ondas). Não houve diferença significativa (nível de confiança de 95%) para os resultados obtidos para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni quando comparados com os procedimentos por via úmida e DS-GF AAS.

ABSTRACT

Polymeric diphenylmethane diisocyanate (PMDI) and diphenylthane dianiline (MDA) are important raw materials in the manufacture of polyurethanes. These products have wide application in various fields such as medicine, catalysis and electronics. Actually, considerable interest has been given for the presence of metal contaminants in raw materials for the production of polymers, because metals influence the process and modifies the thermal properties of the products. Thus, this paper proposes a procedure for the determination of Cr, Fe, Mg, Mn, Na and Ni using the direct sampling by atomic absorption spectrometry with graphite furnace (DS-GF AAS). Initially, it was obtained pyrolysis and atomization curves for PMDI, MDA samples and reference solutions. It was possible to analytes quantification using calibration using aqueous reference solutions. In addition, it was used a Zeeman-effect background correction system with variable magnetic field for construction curves with higher concentration range, allowing the analysis of samples with higher concentrations. Sample masses between 0.5 and 35 mg were using depending of the analyte concentration. It was obtained good linearity ($R > 0.99$), relatively good precision (RSD $< 15\%$) and detection limit between 0.1 ng g^{-1} for Fe and 3 ng g^{-1} for Ni. Samples of PMDI and MDA were decomposed using different digestion procedures: Wet decomposition in open systems with conventional heating, microwave and microwave-induced combustion for subsequent determination by ICP OES and ICP-MS. The results were compared with those obtained by wet decomposition (microwave heating and combustion initiated by microwave). There was no significant difference (confidence level 95%) for the results obtained for Cr, Fe, Mg, Mn, Na and Ni when compared with wet procedures and DS-GF AAS.

1. INTRODUÇÃO

Devido as suas propriedades físicas e químicas, os poliuretanos têm sido extensamente utilizados na indústria de polímeros, em diversas áreas como medicina, catálise e eletrônica.¹⁰⁸

Atualmente, um interesse considerável tem sido dado em relação à presença de contaminantes em polímeros ou seus precursores, pois estes influenciam na etapa de processamento e podem alterar as propriedades térmicas dos produtos mesmo quando presentes em baixas concentrações. No caso dos poliuretanos, a determinação de contaminantes metálicos em suas matérias-primas, principalmente o diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI) e difenilmetano dianilina (MDA), é de suma importância para assegurar a qualidade do produto final. Assim, torna-se necessário que este controle seja feito empregando métodos com boa exatidão e precisão.

Apesar do grande interesse industrial na determinação de metais em precursores de poliuretanos, não foram encontrados na literatura procedimentos para sua avaliação da qualidade. Em geral, os métodos disponíveis para a análise de polímeros e seus precursores apresentam alguns inconvenientes relativos às dificuldades de decomposição ou solubilização das amostras para posterior determinação de elementos traços por técnicas que, normalmente, necessitam que as amostras encontrem-se em solução aquosa. Sob este aspecto, pode ser necessário o uso de condições enérgicas (alta pressão e temperatura). Em geral, os procedimentos de decomposição são morosos, empregam relativamente elevados volumes de reagentes e comumente a etapa de decomposição das amostras é suscetível a contaminações e perdas de analitos. Além disso, a etapa de diluição pode fazer com que a concentração dos elementos fique abaixo dos limites de detecção (LD) da técnica de determinação.^{21,22,50,52}

¹⁰⁸ Wegener, G. et. al., Appl. Catal., A 221 (2001) 303-335.

²¹ Crompton, T. R. Determination of additives in polymers and rubbers, 1st ed., 2007, pp. 1-437

²² Crompton, T. R. Polymer reference book, 2006, pp. 1-724

⁵⁰ Kingston, H. M. S. and Haswell, S. J. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications, 1997, pp. 55-222, 401-422.

⁵² Knapp, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.

Alternativamente, os métodos de que permitem a amostragem direta são atrativos, devido à rapidez, sensibilidade, menor risco de contaminação, pequena quantidade de amostra empregada nas análises, baixo consumo de reagentes e limites de detecção favoráveis (abaixo de $\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de elementos traços.⁵⁸ Entre as técnicas empregadas, pode-se citar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser (LA-ICP-MS),¹¹¹ a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico (ETV-ICP-MS),¹⁰⁵ a espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF)⁶⁴ e a amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS). Mesmo que essas técnicas tenham sido aplicadas com relativo sucesso, é importante salientar que a amostragem direta usando a GF AAS (DS-GF AAS), possui algumas vantagens quando comparada às técnicas citadas anteriormente, como simplicidade e relativo baixo custo instrumental. Desta forma, a DS-GF AAS tem-se destacado como uma das mais promissoras técnicas para a determinação de elementos traços em vários materiais poliméricos como polietileno (PE) poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET), os quais são usados em diferentes campos das aplicações tecnológicas.^{11,47,86} Porém, cabe ressaltar, que para matérias-primas, especialmente para poliuretanos, ainda não há métodos para a determinação de metais relatados na literatura.

Com base nestas considerações, Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni foram determinados por DS-GF AAS em matérias-primas para produção de poliuretanos. De acordo com a literatura, esses metais aceleram as etapas reacionais no processamento ou podem alterar as propriedades físico-químicas dos poliuretanos.^{21,22} Parâmetros como temperatura de pirólise e atomização, calibração com solução de referência, necessidade do uso de paládio como modificador químico e influência da quantidade de massa introduzida no atomizador foram investigados. Finalmente, compararam-se os resultados com aqueles obtidos empregando-se a espectrometria óptica com

⁵⁸ Kurfürst, U. (Ed.) *Solid Sample Analysis*, 1998, pp 5-11.

¹¹¹ Wolf, R. E. *et al. Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 299-303.

¹⁰⁵ Vanhaecke, F. *et al., Anal. Commun.* 36 (1999) 89-92.

⁶⁴ Lonardo, R. F. *et al., J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 279-285.

¹¹ Belarra, M. A., *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 787-795.

⁴⁷ Janssen, A., *et al. Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 713-716.

⁸⁶ Resano, M., *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.

²¹ Crompton, T. R. *Determination of additives in polymers and rubbers*, 1st ed., 2007, pp. 1-437.

²² Crompton, T. R. *Polymer reference book*, 2006, pp. 1-724.

plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após a decomposição das amostras empregando o aquecimento com micro-ondas em sistema fechado e combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais poliméricos

Os polímeros constituem um importante grupo de materiais pela sua facilidade de produção e aplicações variadas. Esses materiais incluem desde líquidos de baixa viscosidade e borrachas elásticas até sólidos rígidos.⁶⁷

Atualmente, existem centenas de materiais poliméricos manufaturados, os quais são divididos em onze classes químicas de acordo com a base utilizada no processo de polimerização. As principais classes são acetais, acrílicos, amínicos, celulósicos, estirenos, fenólicos, poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliuretanos (PU) e vinílicos.^{70,102}

Dentre os principais polímeros, destacam-se os PU que foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937. O mercado para PU teve um crescimento de 10 milhões de toneladas em 2000, para um consumo mundial da ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005, com previsão de 16 milhões de toneladas, em 2010. Entre 2005 e 2010, a taxa média global anual de crescimento será de aproximadamente 4,2%. Atualmente, os PUs ocupam a sexta posição, com aproximadamente 5% do mercado, entre os plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos de maior interesse industrial.⁴⁴

Os PUs podem ser utilizados na produção de espumas flexíveis, nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos. Os PUs semi-rígidos, no segmento da indústria automotiva para a produção de painéis, pára-choques e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, “freezers” e caminhões frigoríficos.

⁶⁷ Mano, E. B. and Mendes, L. C. Introdução a polímeros, 2ª ed., 1999, 208 p.

⁷⁰ Michaeli, W. Tecnologia dos plásticos, Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1995, 216 p.

¹⁰² Troev, K. *et. al.*, *Eur. Polym. J.* 29 (1993) 1205-1209.

⁴⁴ Ionescu, M. Chemistry and tecnlogy of polyols for polyurethanes, 2005, pp. 1-9.

Além destes, existem os PUs sólidos usados como elastômeros, tintas, revestimentos, adesivos, fibras, selantes e impermeabilizantes, isolantes elétrico, etc.¹⁰⁸

Dentre as matérias-primas para a obtenção dos PUs destacam-se os isocianatos e os polióis. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, enquanto os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. É possível obter diversas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos.^{44,108}

2.1.1. Isocianatos¹⁰¹

Vários isocianatos aromáticos e alifáticos estão disponíveis comercialmente, porém, os isocianatos mais consumidos são à base do metileno-difenil-isocianato (MDI) e seus derivados. A Figura 1 mostra os diferentes isômeros das estruturas do MDI.

¹⁰⁸ Wegener, G. et. al., Appl. Catal., A 221 (2001) 303-335.

⁴⁴ Ionescu, M. Chemistry and tecnlogy of polyols for polyurethanes, 2005, pp. 1-9.

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

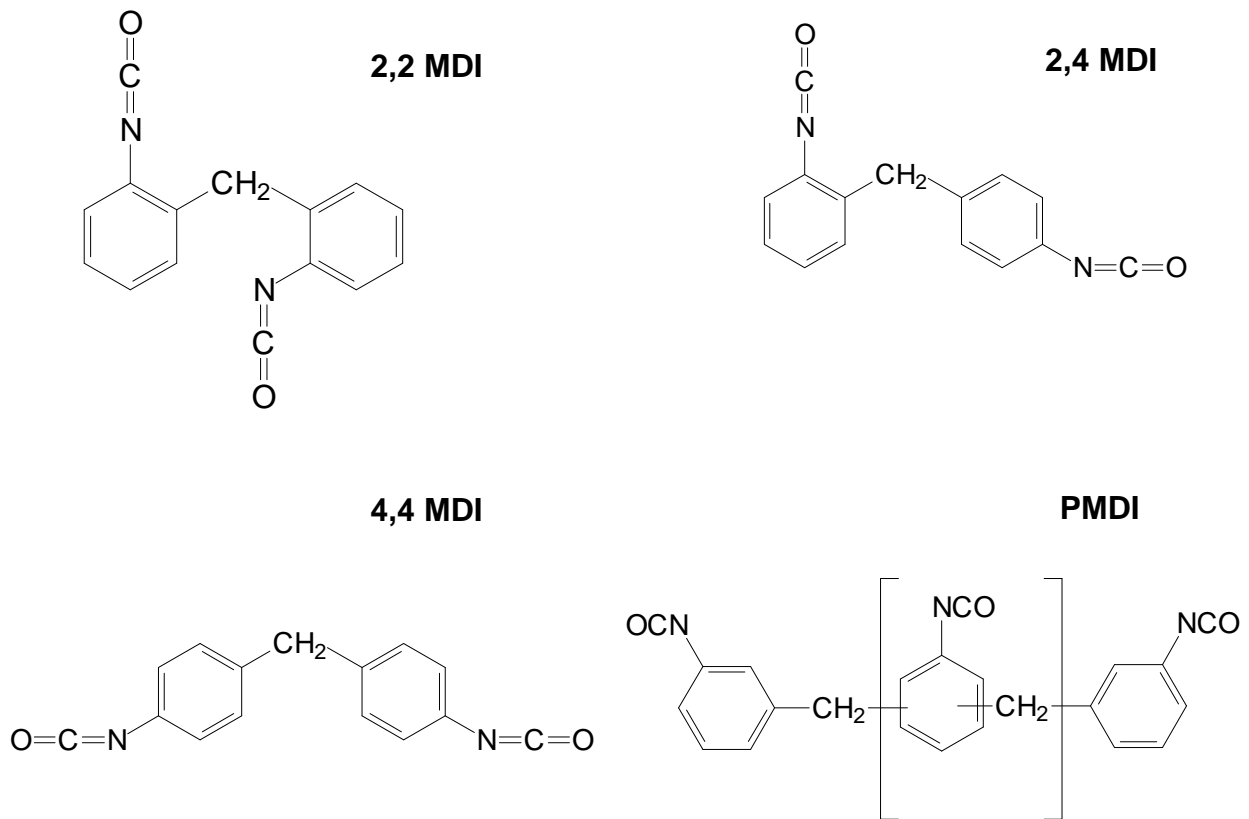


Figura 1. Principais isômeros estruturais do MDI (adaptado de Thomson).¹⁰¹

O isômero puro 4,4 MDI é obtido após uma etapa de destilação, mas o principal produto comercial é a mistura não destilada conhecida como MDI polimérico (PMDI), o qual contém aproximadamente 50% do isômero 4,4 MDI e outros poliisocianatos de altos pesos moleculares. A Tabela 1 mostra algumas características do MDI puro e MDI polimérico.

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

Tabela 1. Propriedades e aplicações do MDI (adaptado de Ionescu).⁴⁴

<i>Item</i>	<i>MDI puro (MDI monomérico, 4,4-MDI ou MMDI)</i>	<i>MDI polimérico (PMDI)</i>
Propriedade	98% de 4,4-MDI e 2% de 2,4-MDI mais 2'2-MDI	Mistura de 50% de 4,4 MDI monomérico e 50% de espécies de altos pesos moleculares
Estado físico (25 °C)	Sólido	Líquido
Cor	Branco	Marrom escuro
Temperatura de ebulição (°C)	171	Polimeriza em 260 °C com evolução de CO ₂
Temperatura de fulgor (°C)	232	> 200
Pressão de vapor (mbar à 25°C)	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Aplicação	Adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimento de couro, selantes	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de raspas de madeira e em fundição, adesivos rígidos, pisos. espumas resistentes ao fogo para construção.

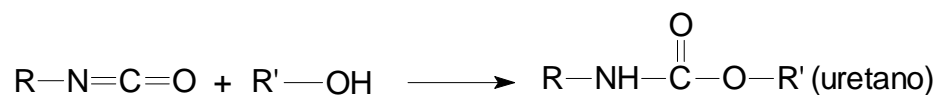
2.1.2. Principais reações dos isocianatos¹⁰¹

Para a síntese dos PUs existem cinco reações principais dos isocianatos com: (1) polióis formando poliuretanos, (2) aminas formando poliuréias, (3) água originando poliuréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU, (4) grupos uretano e (5) uréia resultando na formação de biureto, respectivamente (Figura 2).

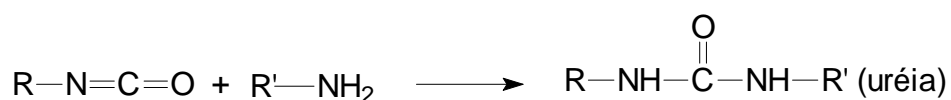
⁴⁴ Ionescu, M. Chemistry and tecnology of polyols for polyurethanes, 2005, pp. 1-9.

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

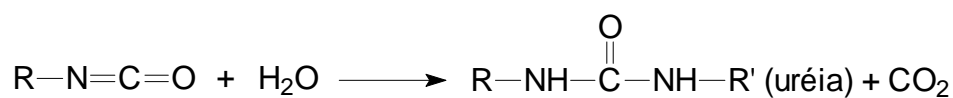
1. Álcoois:



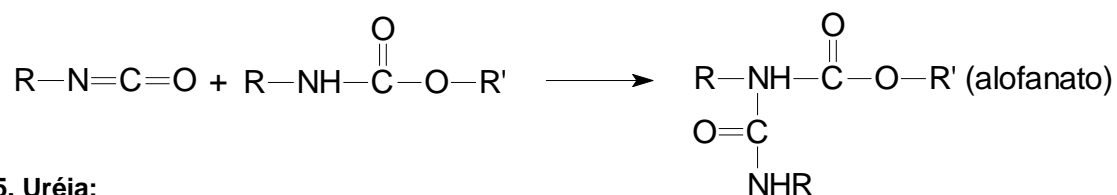
2. Aminas:



3. Água:



4. Uretano:



5. Uréia:

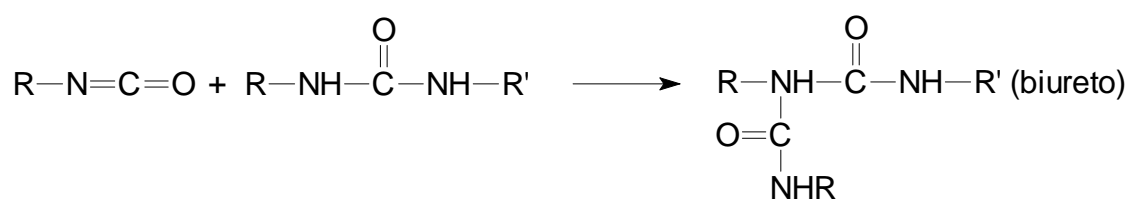


Figura 2. Principais reações dos isocianatos (adaptado de Thomson).¹⁰¹

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

Além destas também ocorrem reações dos isocianatos com ácidos (Figura 3) que no caso dos ácidos carboxílicos, acarreta liberação de gás carbônico.



Figura 3. Reação do grupamento isocianato com ácidos (adaptado de Thomson).¹⁰¹

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros através de reações de condensação. A dimerização do isocianato para formar uretidinadionas ocorre em temperaturas baixas, mas o composto formado é instável termicamente. Temperaturas de aproximadamente 120 °C deslocam o equilíbrio químico para a formação de isocianato (Figura 4).

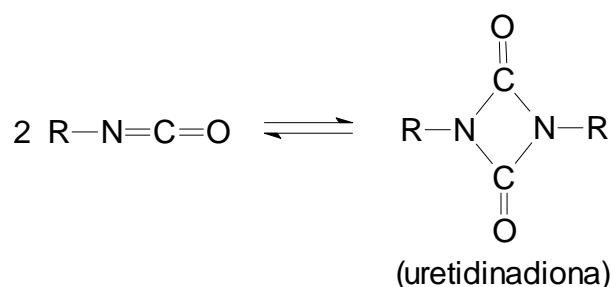


Figura 4. Dimerização dos isocianatos (adaptado de Thomson).¹⁰¹

2.1.3. Produção dos poliuretanos

Como mencionado anteriormente, os isocianatos e os polióis são as principais matérias-primas para a obtenção dos PUs. Porém, também é importante destacar algumas reações que antecedem as reações entre os polióis e os isocianatos para, posteriormente, compreender a importância do controle de qualidade que deve ser feito nos reagentes que antecedem o produto final.

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

Após a nitração do benzeno com ácido nítrico, ocorre a hidrogenação do nitrobenzeno para a formação da anilina. A redução do nitrobenzeno com Fe na presença de pequenas quantidades de ácido clorídrico é o processo mais antigo para produção de anilina. Atualmente, a hidrogenação do nitrobenzeno em fase gasosa ocorre com o uso de catalisadores metálicos (Fe, Ni, Cu, Cr, Pd, Pt) em suportes a base de alumina, carbono, sílica, zeólitos ou alumino-silicatos em temperaturas superiores a 500 °C.¹⁰⁸

A próxima etapa é a formação do difenilmetano dianilina (MDA), um intermediário central na produção do MDI. Para isso, faz-se uma reação catalisada pelo ácido clorídrico de condensação da anilina e o formaldeído, formando uma mistura de MDAs. Essa mistura contém diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos (Figura 5).

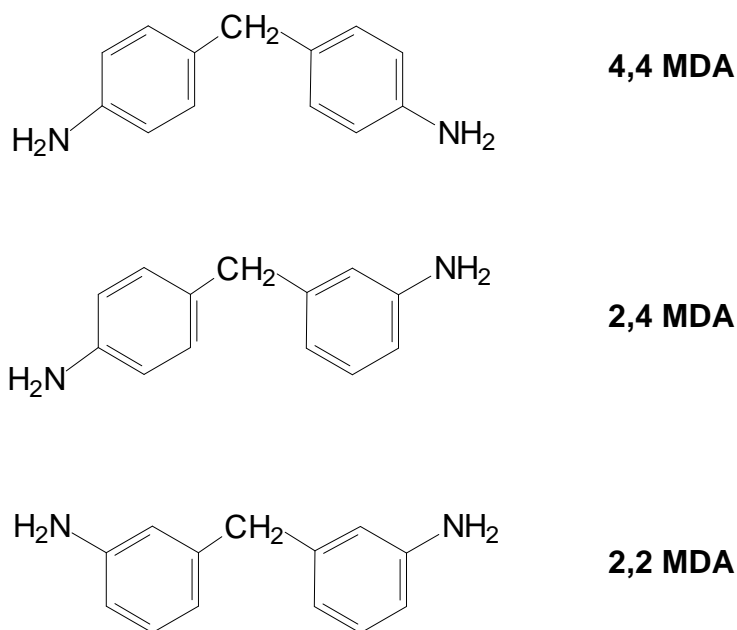


Figura 5. Principais isômeros estruturais do MDA (adaptado de Thompon).¹⁰¹

¹⁰⁸ Wegener, G., *et. al.*, Appl. Catal., A 221 (2001) 303-335.

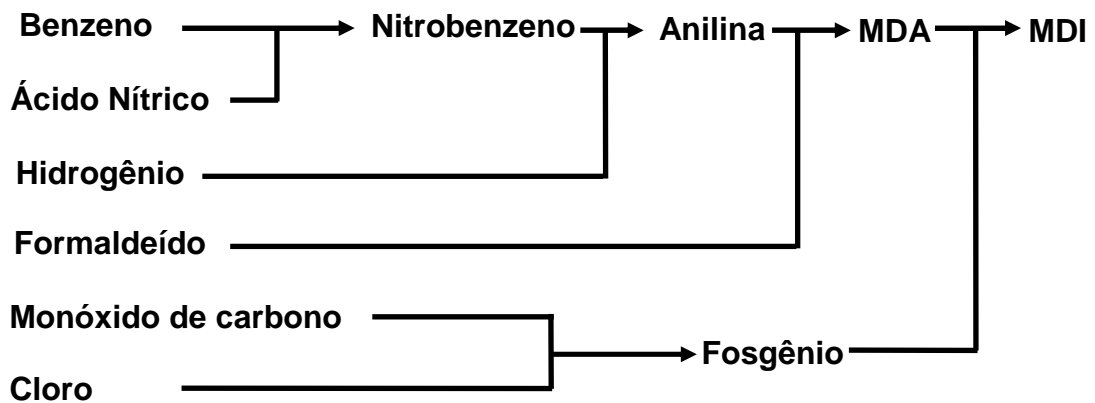
¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

A seguir, é feita a fosgenação dos MDAs formando o MDI polimérico. Este processo é estabelecido industrialmente e é feito sem a necessidade de catalisadores. Porém, recentemente, pesquisas tem sido feitas para a produção de MDI por processos que não necessitam o processo de fosgenação devido a alta reatividade, contaminação, natureza corrosiva do fosgênio gasoso e a formação de larga escala de HCl. Por estas razões, novos processos estão sendo desenvolvidos que não necessitam a utilização do fosgênio para a produção de isocianatos.¹⁰⁸ Os caminhos reacionais alternativos para a produção de MDI envolvem catalisadores homogêneos e heterogêneos. Dentre estes, podem-se destacar os seguintes catalisadores metálicos: Al, Co, Cu, Fe, Na, Ni, Sn, Ti, V e Zn.

Após a fosgenação, obtêm-se uma mistura de MDIs, conhecida como MDI polimérico. Dependendo do objetivo industrial, pode-se separar o MDI puro através de uma etapa de destilação. A Figura 6A mostra um organograma simplificado da produção industrial do MDI e a Figura 6B as respectivas etapas reacionais.

¹⁰⁸ Wegener, G., *et. al.*, Appl. Catal., A 221 (2001) 303-335.

A)



B)

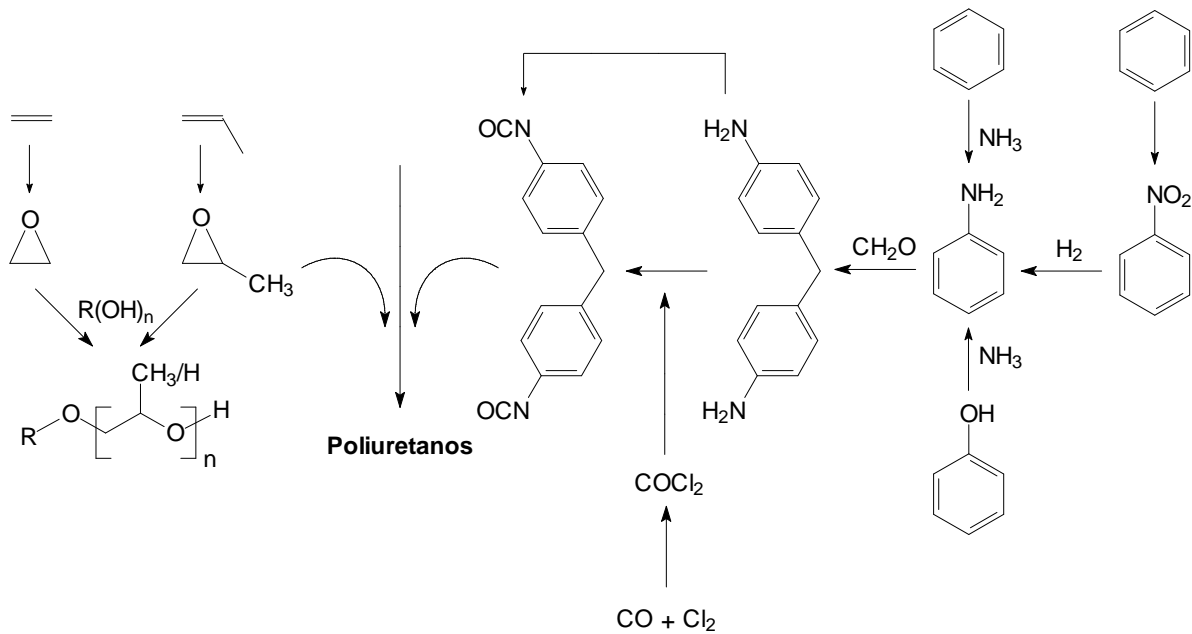


Figura 6. Etapas da produção industrial do MDI: A) organograma simplificado; B) etapas reacionais (adaptado de Wegener).¹⁰⁸

Finalmente, para a produção dos poliuretanos, faz-se a reação do MDI com o poliálcool. Para a polimerização do isocianato com o poliálcool, utilizam-se catalisadores organo metálicos que podem ser sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos, fenóis e derivados simétricos de triazinas. As propriedades finais dos PUs são

¹⁰⁸ Wegener, G., *et al.*, Appl. Catal., A 221 (2001) 303-335.

dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianurato ao longo da cadeia polimérica. Por sua vez, estas ligações são dependentes do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Isto significa que os catalisadores exercem considerável influência nas propriedades finais dos PUs, devido ao fato destas propriedades estarem relacionadas à composição do esqueleto macromolecular, que é dependente do encadeamento das matérias-primas.

2.1.4. Influência dos metais nas propriedades dos poliuretanos

Com foi mencionado anteriormente, catalisadores que contêm metais ou cátions metálicos tem sido usados na produção dos poliuretanos. Devido à presença de metais provenientes dos catalisadores residuais, dos aditivos ou contaminantes, os poliuretanos obtidos podem apresentar diferentes propriedades dos poliuretanos não contaminados. Dentre estas, destacam-se a maior degradação térmica e fotoquímica. Na literatura são descritos alguns modelos para elucidar a degradação térmica, mas ainda há poucos estudos sobre o efeito que os metais exercem na degradação térmica.^{1,32,48,74,75,76,77,78,81}

Moroi⁷⁴ estudou a influência dos metais de transição na degradação térmica do poliuretano. O poliuretano foi preparado empregando 4,4 MDI e etileno glicol (EG). Produtos de interação dos poliuretanos e os íons metálicos foram degradados em uma atmosfera inerte e os resultados demonstraram que cada íon metálico possui um efeito específico na degradação térmica. Conforme a Figura 7 observa-se que a degradação do poliuretano consiste em dois estágios consecutivos bem definidos: 202 a 516 °C e 516 a 728 °C. Comparado com o PU, as temperaturas finais e iniciais de decomposição das cinco séries dos produtos de interação foram

¹ Abraham, G. A., *et. al.*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 1355-1365.

³² El-Ghayoury, A. *et. al.*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40 (2002) 4020-4023.

⁴⁸ Jayakumar, R. *et. al.*, *Reactive and Functional Polymers* 66 (2006) 299-314.

⁷⁴ Moroi, G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.

⁷⁵ Moroi, G. and Ciobanu, C., *Thermochim. Acta* 385 (2002) 153-162.

⁷⁶ Moroi, G. and Ciobanu, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2003) 87-98.

⁷⁷ Moroi, G. and Ciobanu, C. *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002) 287-293.

⁷⁸ Moroi, G., *et. al.*, *Thermochim. Acta* 291 (1997) 95-99.

⁸¹ Palamaru, M. *et. al.*, *Thermochim. Acta* 230 (1993) 235-242.

menores, indicando que todos os metais promoveram a dissociação das ligações uretano.

A presença dos metais de transição promove alterações na perda de massa durante o processo de decomposição do poliuretano. De acordo com os produtos de interação, as etapas de decomposição exibiram mudanças quando comparadas com as correspondentes etapas do PU, o que pode ser visualizado nas curvas termogravimétricas da Figura 7 (A e C).⁷⁴ Os resultados deste estudo demonstraram que Co, Cr, Cu, Fe e Mn influenciaram a degradação térmica do PU. As concentrações dos metais no PU variaram entre 0,05 e 1,26% (m/m) e foi observada uma perda de massa entre 10 e 50% superior ao PU que não continha metais em sua estrutura. Observou-se que quanto maior for a concentração de metais no poliuretano, mais significativa será a degradação térmica. O efeito catalítico dos metais pode ser observado principalmente nas primeiras etapas de decomposição para todos os produtos de interação de acordo com a Figura 7B e D, demonstrado pelos numeradores romanos I e II. Pode-se observar que as primeiras temperaturas de degradação do PU variaram entre 275 e 300 °C. Porém, com a presença de metais no PU, os produtos de interação obtiveram uma modificação significativa nas temperaturas de degradações iniciais (< 275 °C).

⁷⁴ Moroi, G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.

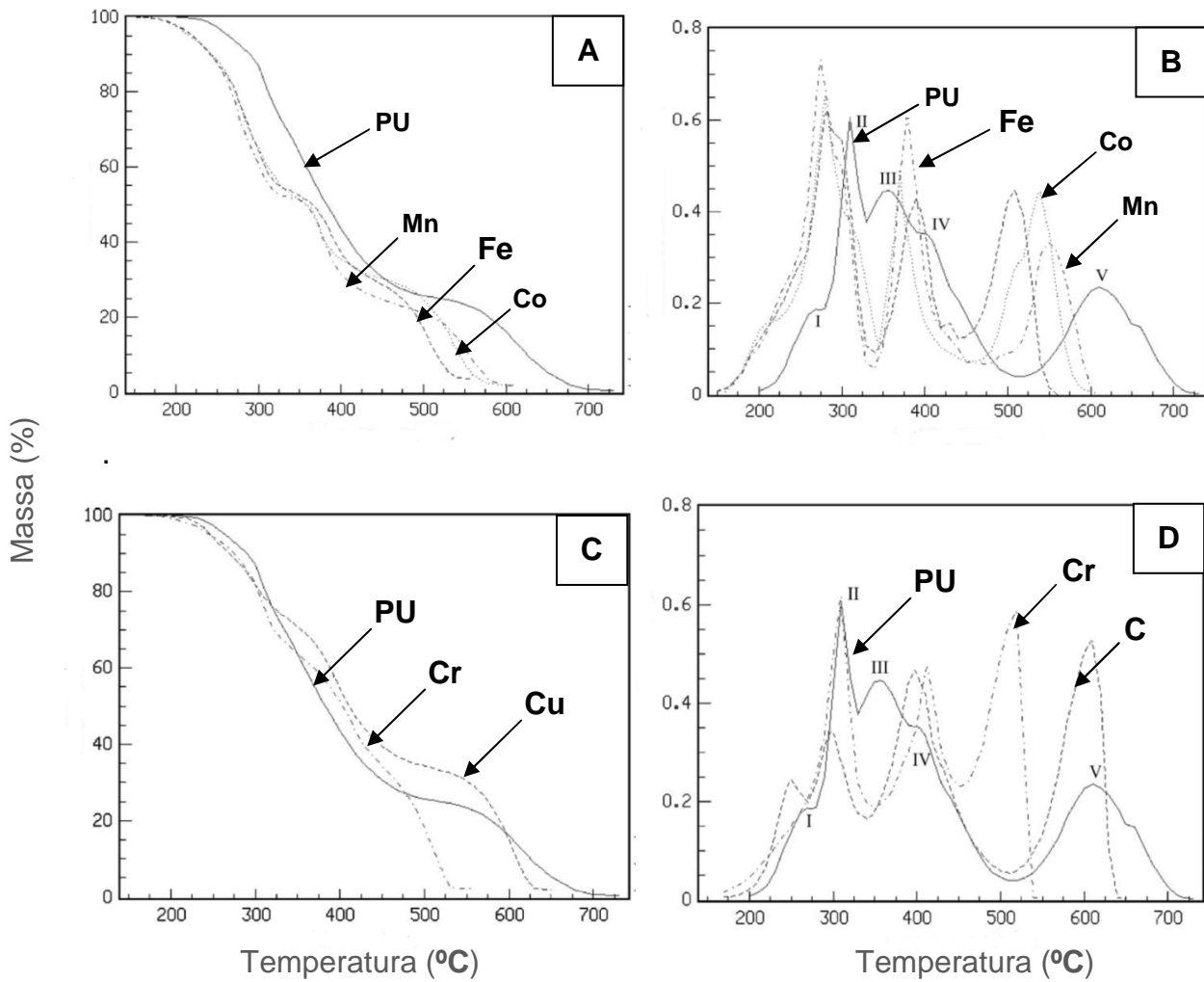


Figura 7. (A e C) Curvas termogravimétricas dos poliuretanos e dos produtos de interação com Cu, Cr, Fe e Mn. (B e D) Curvas de termogravimetria derivada dos poliuretanos e dos produtos de interação com Cu, Cr, Fe e Mn (adaptados de Moroi).⁷⁴

A Tabela 2 mostra a concentração máxima permitida de metais que pode ser encontrada em polímeros.

⁷⁴ Moroi, G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.

Tabela 2. Concentração máxima de metais em polímeros (Adaptado de Crompton).²¹

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cádmio	0,5
Chumbo	5,0
Cobre	1,3
Cromo	2,5
Ferro	5,0
Manganês	1,3
Níquel	2,5
Potássio	5,0
Sódio	5,0
Zinco	0,5

2.2. Metais em polímeros

Na indústria de polímeros e em laboratórios de pesquisa, utilizam-se diversos métodos analíticos e protocolos para a determinação de elementos traço. Dentre eles, está o método ISO 344 estabelecido para plásticos, mas que não é apropriado para a análise elementar em polímeros.⁴⁵ Sabe-se que os protocolos analíticos usados envolvem freqüentemente o tratamento químico ou mecânico do polímero com o objetivo de remover os metais aderidos na superfície dos polímeros e transferir as espécies de interesse para uma solução aquosa.⁶¹ Além disso, ainda existem poucos materiais de referência certificados (CRMs) de materiais poliméricos voltados para a determinação de elementos metálicos. Desta forma, a falta de CRMs dificulta os níveis de controle, impedindo a introdução efetiva de sistemas de qualidade para a análise elementar.⁴⁵ Os polímeros podem conter elementos metálicos, sendo que estes podem ser divididos em três categorias:

²¹ Crompton, T. R. Determination of additives in polymers and rubbers, 1st ed., 2007, pp. 1-437.

⁴⁵ ISO Catalogue 1994, Geneva: Switzerland.

⁶¹ Lamberty, A. et. al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 811-818.

- ✓ metais que fazem parte constituinte dos monômeros usados na produção dos polímeros.
- ✓ metais constituintes de uma determinada substância a qual será adicionada posteriormente na formulação dos polímeros.
- ✓ metais que ocorrem como impurezas em polímeros. Nesse caso, as impurezas podem ser adquiridas durante a produção devido aos reagentes contaminados ou pelas instalações industriais. Além disso, os metais também são utilizados como catalisadores em algumas etapas reacionais e a presença de catalisadores residuais têm um importante efeito nas propriedades dos polímeros.²¹

Atualmente, têm-se um maior interesse pelo controle de qualidade dos materiais poliméricos devido à presença de substâncias potencialmente tóxicas provenientes da adição de aditivos, estabilizantes e pigmentos no processo de produção. Geralmente, esses controles baseiam-se na indústria de alimentos, cujo interesse é determinar a concentração de metais como As, Cd, Hg, Pb e outros compostos possivelmente tóxicos ou prejudiciais à aparência, cor, sabor e qualidade dos alimentos, que migram das embalagens confeccionadas com material polimérico para o alimento. Porém, como foi mencionado anteriormente, há uma busca crescente para compreender a influência que os metais exercem nas propriedades dos polímeros. Assim, é necessário desenvolver procedimentos analíticos que possam ser reproduzidos na indústria e assegurem exatidão dos resultados, rapidez e simplicidade. Portanto, somente remover os metais da superfície dos polímeros não é suficiente para se obter uma representatividade confiável da concentração dos metais no polímero. Desta forma, pode-se decompor os polímeros utilizando um procedimento de decomposição ou, então, determinar os metais em polímeros através de técnicas que possibilitem a amostragem direta.^{53,61}

Dentre as técnicas espectroscópicas que têm sido utilizadas na determinação de metais em amostras poliméricas, pode-se destacar a espectrometria de absorção atômica (AAS), ICP OES, ICP-MS, TXRF e análise por ativação de nêutrons (NAA).

²¹ Crompton, T. R. Determination of Additives in Polymers and Rubbers, 1ª Ed. Rapra Technology, 2007, pp. 1-437.

⁵³ Koch, J. et. al., *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 1723-1735.

⁶¹ Lamberty, A. et. al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 811-818.

2.3. Procedimentos de decomposição de polímeros

De acordo com a literatura, as técnicas destrutivas mais empregadas para a decomposição de polímeros e posterior determinação de metais são: (a) decomposição em sistema aberto por via seca, (b) fusão c) decomposição em sistema fechado por via úmida e (d) combustão em sistema fechado.²¹

2.3.1. Decomposição em sistema aberto por via seca

Neste método, a amostra é colocada em um cadinho (geralmente de porcelana ou de platina) e aquecida, normalmente, entre 450 e 550 °C, até que todo o material orgânico seja decomposto, resultando apenas em um resíduo inorgânico não volátil, normalmente solúvel em ácido diluído. A temperatura deve ser controlada para decompor a amostra, porém, sem a perda de analitos. Desta forma, uma das limitações deste método é a perda por volatilização na forma de espécies inorgânicas voláteis.^{41,49}

Para solucionar esse problema, podem ser utilizados modificadores químicos, tais como nitratos e sulfatos, produzindo sulfatos e/ou nitratos dos elementos menos voláteis. No entanto, com a introdução de novos reagentes, poderá ocorrer um aumento da contaminação. Além disso, perdas também podem ocorrer através da retenção dos metais no cadinho. Se a taxa de aquecimento for muito alta ($> 50^{\circ}\text{C h}^{-1}$), também poderão ocorrer perdas da amostra por projeção, porém, atualmente, existem muflas com sistema de aquecimento controlado que controla o superaquecimento, assim, evitam-se perdas dos metais por projeção.^{41,49}

Crompton²² descreveu a decomposição do polietileno de alta densidade (HDPE) e de polipropileno através da decomposição por combustão em condições controladas em um cadinho de platina, seguido pela dissolução dos resíduos com ácido nítrico para posterior determinação de sódio por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Para evitar a perda do metal, seguiu-se o seguinte

²¹ Crompton, T. R. Determination of Additives in Polymers and Rubbers, 2007, pp. 1-437.

⁴¹ Hoenig, M., *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 358 (1998) 85-94.

⁴⁹ Jorhem, L., *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218.

²² Crompton, T. R. Polymer reference book, 2006, pp. 1-724.

programa de aquecimento: aquecimento a 200 °C por 2 h, seguido do aumento da temperatura a 450 °C por 8 h. Após a incineração, o produto da pirólise foi dissolvido em ácido nítrico e a solução foi aquecida brandamente até a dissolução do resíduo. Os resultados foram comparados com análise de ativação neutrônica (NAA) e obtiveram boa concordância. Porém, observou-se que com aquecimento direto a 500 °C ocorreram perdas de, no mínimo, 10% de sódio.

Moor *et al.*⁷¹ determinaram impurezas (Ag, Co, Cr, Fe, Mn, Na, Ni e Zn) em poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), o qual é utilizado para sistemas de distribuição de água ultra-pura para manufatura de semicondutores. Aproximadamente 2 g de PVDF foram calcinados em um cadinho de platina por 6 h em uma mufla e após a calcinação, acrescentou-se 1 mL de HCl concentrado (30%, m/m). O ácido foi evaporado até a secura e, posteriormente, o resíduo foi dissolvido com 0,5 mL de HNO₃ (65%) e a solução foi transferida para frascos de polipropileno e aferidos a 20 mL com água ultra-pura. A determinação de vários elementos foi feita por ICP-MS. Para Ag, o fator de recuperação foi baixo, em torno de 10%, pois este metal forma compostos voláteis na presença de fluoreto. Para os outros metais, o fator de recuperação foi de 60 a 90%. Os valores próximos de 60% para os outros metais, provavelmente, são decorrentes de perdas durante o processo de calcinação. Os limites de detecção encontrados foram da ordem de ng g⁻¹.

Uma das vantagens da via seca é o uso de uma grande quantidade de amostra (em geral 0,5 a 2 g) a qual minimiza eventuais problemas devido à heterogeneidade. Além disso, para a determinação de elementos em menores concentrações, uma pequena diluição da amostra pode ser efetuada, já que, o resíduo gerado após a decomposição pode ser solubilizado em um pequeno volume de ácido, normalmente diluído.⁴⁹ Os teores de carbono residual encontrados são, normalmente, baixos evidenciando a eficiência de decomposição do procedimento.⁴¹ Em razão destas vantagens o procedimento por via seca é atualmente indicado para a decomposição de amostras de elastômeros e borracha para posterior determinação de Cu, Mn, Pb e Zn por F AAS, conforme a norma ASTM D 4004-06.²

⁷¹ Moor, C. *et. al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 159-164.

⁴⁹ Jorhem, L. *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218.

⁴¹ Hoenig, M. *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 358 (1998) 85-94

² Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods for Rubber, ASTM D 4004-06, 2006.

2.3.2. Fusão

O método de fusão é uma alternativa para amostras de difícil decomposição devido às elevadas temperaturas atingidas (1200 °C), o que aumenta a reatividade e a solubilidade dos compostos.²⁰ O método de fusão podem ser separados em dois grupos, dependendo do fundente utilizado:

- ✓ grupo ácido-base: são fundentes alcalinos como carbonatos, boratos, hidróxidos e fundentes ácidos como ácido bórico e disulfatos.
- ✓ grupo redox: são os fundentes oxidantes (fusão alcalina + peróxidos) e redutores (fusão alcalina + redutores).⁹⁹

Das possíveis fontes de contaminação durante o processo de fusão, o fundente e o cadinho podem ser considerados os agentes mais críticos. Porém, com a utilização de reagentes de pureza adequada, os riscos de contaminação devidos ao fundente podem ser minimizados.⁹⁹

Smith⁹⁸ determinou vanádio em baixas concentrações em polímero de etileno-propileno após a incineração da amostra em cadinho de platina. Cerca de 10 g do polímero foram pesados e aquecidos em uma chapa de aquecimento. Após a incineração da amostra, o resíduo foi fundido com persulfato de potássio e, após resfriamento do cadinho, o resíduo foi lavado com água quente. Em seguida, a solução resultante foi evaporada até atingir um volume de, aproximadamente, 10 mL e transferida para um frasco de polipropileno de 25 mL. Antes da diluição, acrescentou-se 1 mL de ácido fosfórico 85% mais a solução de 3,3 - diaminobenzidina, que reage especificamente com vanádio para gerar um complexo colorido. Desta forma, o vanádio foi determinado por espectrofotometria utilizando o método do 3,3 diaminobenzeno. Os resultados foram comparados com NAA e foi obtida boa concordância.

Sabe-se que, apesar das técnicas de fusão possuírem algumas limitações, estas são, ainda, recomendadas em normas técnicas oficiais. Dentre as normas recomendadas, encontra-se a norma ASTM D 4004-06 (*Annual Book of ASTM*

²⁰ Costa, A.C.S. *et. al.*, Apostila "Métodos de Preparo de Amostras" 141-144.

⁹⁹ Sulcek, Z. and Povondra, P. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, 1989, pp. 168-173.

⁹⁸ Smith, A. J., *Anal. Chem.* 36 (1964) 944-945.

Standards, 2006) que descreve a decomposição de elastômeros e borrachas para a posterior determinação de Cu, Mn, Pb e Zn por F AAS. Embora, os resultados de decomposição sejam satisfatórios, esta norma destaca que o procedimento pode não ser preciso para a determinação destes elementos em concentrações menores do que $1 \mu\text{g g}^{-1}$.²

2.3.3. Decomposição em sistema fechado por via úmida

A decomposição de polímeros em sistema fechado por via úmida, geralmente, é feita por aquecimento convencional ou por radiação micro-ondas. A grande vantagem da decomposição em sistemas fechados é a alta eficiência que pode ser obtida devido ao aumento da temperatura em sistemas pressurizados. Assim, por trabalharem em elevadas temperaturas e pressões, esses sistemas necessitam de recipientes resistentes que são geralmente, de quartzo.⁵⁰ Dentre outras vantagens inerentes aos sistemas fechados pode-se mencionar o risco reduzido de perdas de analitos por volatilização, redução dos riscos de contaminação e o menor consumo de reagentes.⁵⁰

Para o aquecimento convencional, podem ser empregados equipamentos especiais para a decomposição com HNO_3 em altas temperaturas denominado *High Pressure Asher*® (HPA, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria). O frasco pode ser aquecido a temperaturas até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma autoclave sob uma pressão externa de até 130 atm. Desta forma, a soma das pressões de vapor do ácido e dos gases resultantes da reação com a matéria orgânica a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ é equilibrada por uma pressão externa utilizando-se N_2 .⁵²

Neste equipamento, a massa máxima de amostra é determinada pela temperatura do procedimento de decomposição. Assim, uma massa equivalente a 350 mg de carbono pode ser digerida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ em um frasco de quartzo de 30 mL. Se o frasco for de 70 mL, a massa de amostra correspondente ao teor de carbono, pode chegar a 800 mg. O tempo de decomposição é de, aproximadamente, 3 horas e, geralmente, acrescentam-se 2 mL de HNO_3 65% a cada 100 mg de amostra. Como as decomposições atingem temperaturas acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizam-se frascos

² Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods for Rubber, ASTM D 4004-06, 2006.

⁵⁰ Kingston, H. M. S. and Haswell, S. J. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications, 1997, pp. 55-222, 401-422.

⁵² Knapp, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.

de quartzo.^{112,113,114} Uma das grandes vantagens da decomposição a 300 °C com HNO₃ é a mineralização completa de materiais de importância tecnológica: fibras de carbono, polímeros, óleos minerais etc.⁵²

Outro método para a decomposição de materiais poliméricos é através do uso de recipientes fechados com aquecimento com radiação micro-ondas. Dentre os frascos mais empregados está o quartzo, PFA (perfluoroalcoxi) e o TFM o qual é um tipo de politetrafluoretileno (PTFE) quimicamente modificado. Uma das desvantagens dos sistemas fechados é a limitação para digerir massas de amostra muito grandes, porque a pressão interna dentro dos frascos depende do vapor do ácido empregado e da pressão resultante causada pelos produtos gasosos gerados na decomposição. Se as decomposições forem feitas com 10 mL de HNO₃ em recipiente de 100 mL a 250 °C recomenda-se, no máximo, 250 mg de material biológico, sendo que a pressão interna no frasco será de 60 bar.⁵⁰

Diemer e Heumann²⁴ utilizaram HNO₃ para decompor poliolefinas empregando o HPA e determinaram Pb, Cd, Cr e Hg por ICP-MS, usando como calibração a diluição isotópica. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectrometria de massa com ionização térmica e calibração por diluição isotópica (TI-IDMS) obtendo-se boa concordância. Foi feito um estudo interlaboratorial do PERM (*Polymeric Elemental Reference Material*) da União Européia, para a produção de dois materiais certificados de polietileno. Nesse projeto participaram 16 laboratórios de nove países os quais utilizaram diferentes técnicas de determinação (ICP OES, AAS, NAA e ICP-MS). Os resultados obtidos com as diferentes técnicas foram concordantes. Os limites de detecção, considerando uma massa de amostra de 0,25 g, variaram de 5 a 164 ng g⁻¹. Em continuação ao projeto para produzir novos materiais de referência (BCR CRM 680 e BCR CRM 681), foram determinadas as concentrações de Cd, Cr e Pb em polietileno. As amostras foram digeridas utilizando HNO₃ em HPA. Para a

¹¹² Wurfels, M. *et. al.*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 330 (1988) 160-161.

¹¹³ Wurfels, M. *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16.

¹¹⁴ Wurfels, M. *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 17-30.

⁵² Knapp, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.

⁵⁰ Kingston, H. M. S. and Haswell, S. J. *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, 1997, pp. 55-222, 401-422.

²⁴ Diemer, J. and Heumann, K. G. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.

determinação de Cd e Pb foi utilizada a técnica de ICP-MS com diluição isotópica e para a determinação de Cr, a técnica de TI-IDMS.¹⁰⁶

Em outro programa interlaboratorial, as concentrações de Pb, Cr e Cd em PVC e PU foram determinadas por F AAS e por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Os laboratórios escolheram diferentes formas para a decomposição das amostras. Enquanto que para a amostra de PVC obteve-se resultados concordantes entre os participantes, a determinação de metais na amostra de PU demonstrou problemas de repetibilidade e reprodutibilidade. Assim, o estudo concluiu que a escolha do método de decomposição da amostra é mais importante que a escolha de uma técnica analítica para a quantificação.⁹⁰

Perring *et al.*⁸³ determinaram os contaminantes Pb, Cd, Cr e Hg em plásticos usualmente utilizados na indústria de alimentos (PE, HDPE, PB, PET, PP e PS). As amostras foram decompostas em sistema fechado por aquecimento assistido por microondas e em HPA. Para o HPA o uso de uma combinação de ácidos sulfúrico e nítrico foi eficiente para dissolver todos os materiais testados (PE, HDPE, PB, PET, PP) com exceção do PS, para o qual foi utilizado somente ácido nítrico. Para a digestão por micro-ondas, uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico e água oxigenada foram eficientes para a decomposição dos polímeros, exceto para PS, para o qual, similarmente ao HPA, foi utilizado somente ácido nítrico. Após a digestão, os metais foram determinados por ICP-MS, ICP OES e espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Hg) (CV AAS). As duas técnicas de digestão de amostras mostraram bons resultados, após ensaios de recuperação.

Ernst *et al.*³³ compararam dois procedimentos de digestão para plásticos reciclados de equipamentos eletrônicos para a determinação de Pb, Cd e Sb. Para o primeiro método, aproximadamente 500 mg de amostra foram tratados com 10 mL de H₂SO₄ concentrado em um frasco Kjeldahl, que foi aquecido por 30 min até a formação de uma solução de cor preta. Posteriormente, foi adicionada solução de H₂O₂ (30% v/v), gota a gota para evitar reação violenta. A mistura foi novamente aquecida até a obtenção de uma solução clara. Após o resfriamento, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado, para solubilizar o Sb presente em algumas amostras. Para o procedimento assistido por radiação micro-ondas, cerca de 150 mg

¹⁰⁶ Vogl, J. *et al.*, *Accred. Qual. Assur.* 5 (2000) 314-324.

⁹⁰ Ritter, A. *et al.*, *Polym. Test.* 23 (2004) 467-474.

⁸³ Perring, L. *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 76-81.

³³ Ernst, T. R. *et al.*, *Talanta* 53 (2000) 347-357.

de amostra foram tratados com 5 mL de HNO_3 concentrado, 1,5 mL de solução 50% (v/v) de HBF_4 , 1,5 mL de H_2O_2 (30% v/v) e 1,0 mL de água. O material foi digerido em sistema fechado utilizando aquecimento com micro-ondas durante 45 min. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para frascos de 25 mL e o volume completado com água. A quantificação foi feita por F AAS, GF AAS e ICP OES e espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF). A digestão em frasco aberto apresentou perdas dos analitos. Para a aplicação de EDXRF as amostras foram preparadas da seguinte maneira: misturaram-se 10 mL da solução digerida por microondas com 7,5 mL de solução NaOH 5 mol L^{-1} e 0,5 g de carvão ativo. Após 2 h de agitação, a mistura foi seca e a determinação realizada diretamente no pó ou após prensagem (lâmina circular de 30 mm de diâmetro e 250 μm de espessura). Os padrões foram preparados de maneira semelhante, mas ao invés da amostra foi digerido um padrão de poliestireno puro com a adição dos analitos. Os resultados obtidos foram equivalentes, independentemente da técnica utilizada. Somente para Pb a determinação por EDXRF foi prejudicada devido às quantidades de retardantes de chama presente nas amostras (compostos bromados).

Com a finalidade de limitar o descarte de Cr no ambiente, a União Européia lançou a diretiva nº 2053/CE48,²⁵ que se aplica à indústria automotiva, e tem por objetivo minimizar o impacto dos veículos em desuso no meio ambiente. Esta diretiva limita o uso de substâncias consideradas tóxicas, como chumbo, mercúrio, cádmio e cromo ao mínimo possível no processo de fabricação do veículo. Para verificar a conformidade dos materiais usados pela indústria automobilística, Séby *et al.*⁹³ desenvolveram procedimentos para determinação de Cr total em amostras plásticas de assento de automóveis por ICP-MS com quadrupolo. Para isso, dois procedimentos de decomposição utilizando sistema aberto com aquecimento por microondas foram desenvolvidos: um somente com HNO₃ e o outro com uma mistura de HNO₃ e H₂O₂. Por falta de materiais de referência foram comparados os diferentes procedimentos de digestão e utilizou-se a espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS) para estudar a interferência poliatômica para os isótopos ⁵²Cr e ⁵³Cr. Como havia interferência na razão massa carga (m/z) = 52, os autores usaram a m/z = 53 para a quantificação de Cr utilizando o ICP-MS com quadrupolo.

Eilola e Peramaki³¹ trabalharam com digestão assistida por microondas, em sistema focalizado, utilizando uma mistura de H₂SO₄, HNO₃ e H₂O₂ para decompor amostras poliméricas. Aproximadamente 100 mg de amostra foram decompostas para a posterior determinação de Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Na, Mg, P e Zn. Somente para Cd a comparação dos resultados foi feita com um material de referência de polietileno IRMM-VDA, enquanto que, para os outros metais, foi feita a decomposição de materiais biológicos de referência certificados. Os autores obtiveram resultados concordantes com os valores certificados.

Besecker *et al.*^{14,15} desenvolveram um método para decompor polietileno e poliestireno por digestão assistida por micro-ondas. Aproximadamente, 150 mg de amostra foram pesadas e acrescentados 4 mL de HNO₃ concentrado em frascos fechados. Após o final do programa de temperatura, o digerido foi filtrado e 18 elementos foram determinados por ICP OES. O método proposto foi avaliado

²⁵ Directive 2000/53/EC, Official Journal of the European Communities L269 (21/10/2000)

⁹³ Séby, F. *et al.*, Anal. Bioanal. Chem. 377 (2003) 685-694.

³¹ Eilola, K. and Peramaki, P., Analyst 128 (2003) 194-197.

¹⁴ Besecker, K. D. *et al.*, Atom. Spectrosc. 19 (1998) 193-197.

¹⁵ Besecker, K. D. *et al.*, Atom. Spectrosc. 19 (1998) 55-59.

através de testes de recuperação, sendo que para todos os elementos os valores de recuperação foram de 90 a 100%.

Fordham *et al.*³⁶ também propuseram um método para decompor polietileno utilizando o aquecimento por micro-ondas em sistema fechado. Pesaram-se, aproximadamente, 500 mg de amostra nos frascos digestores e posteriormente foram acrescentados 3 mL de HNO₃ concentrado seguido de 8 mL de H₂SO₄ concentrado. Aplicou-se a radiação micro-ondas por 15 min e, após o resfriamento da solução, acrescentaram-se mais 5 mL de HNO₃. Um segundo programa de aquecimento foi aplicado e após a decomposição, amostra foi diluída em água para a determinação de vários elementos por ICP OES e F AAS.

Sakurai *et al.*⁹² desenvolveram um método de digestão por micro-ondas para a determinação de Cd, Cr e Pb em amostras de usos domésticos compostas de polietileno e cloreto de polivinil. As amostras foram decompostas em frascos de PTFE com uma mistura de HNO₃ e H₂SO₄. Para 20 mg de amostra foram necessários 5 min de aquecimento, enquanto para uma massa de amostra de 60 mg, o tempo de aquecimento foi de 25 min. Em algumas amostras ocorreu a formação de um precipitado, o qual foi filtrado e posteriormente, fizeram-se a determinação dos metais por ICP OES. Os resultados obtidos para a determinação de Cd, Cr e Pb em material de referência certificado de polietileno, BCR-680, foram concordantes com os valores certificados.

2.3.4. Combustão em sistema fechado

Dentre as técnicas de digestão de polímeros, a combustão em sistema fechado possibilita a completa destruição de matrizes complexas devido a alta temperatura (em torno de 1000 °C). A combustão em sistema fechado pode ser feita usando o clássico frasco de oxigênio, através do método de Schöniger, ou então, utilizando bombas de combustão com oxigênio pressurizado.

Dentre as aplicações utilizando o método de Schöniger, pode-se destacar a determinação de cloretos e fluoretos em polímeros,^{18,40,103,94} enquanto algumas

³⁶ Fordham, P. J. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 303-309.

⁹² Sakurai, H. *et al.*, *Anal. Sci.* 22 (2006) 225-228.

¹⁸ Buefield, D. R. and Ng, S. C. *J. Chem. Edu.* 61 (1984) 917-917.

⁴⁰ Haslam, J. *et al.*, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100.

¹⁰³ Truscott, E. D., *Anal. Chem.* 42 (1970) 1657-&.

aplicações podem ser relacionadas para a determinação de metais utilizando as bombas de combustão com oxigênio pressurizado.^{38,46} Apesar de possuírem algumas vantagens essas técnicas não têm sido amplamente utilizadas devido a alguns problemas como:

- ✓ apenas uma amostra de cada vez pode ser decomposta, sendo assim, difícil de ser aplicada em rotina industrial,
- ✓ dependendo do analito, a limpeza das paredes do frasco pode ser ineficiente, desta forma, deve ser feita uma limpeza manualmente.
- ✓ determinação de baixas concentrações de Cr, Ni, Fe e V é devido a contaminação do frasco (bomba de combustão),
- ✓ massa de amostra é limitada a 50 mg para o sistema Schöniger.

Recentemente, a técnica de combustão iniciada por micro-ondas (MIC, do inglês *microwave induced combustion*) foi proposta com o objetivo de associar as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger.⁴ As principais características dessa técnica são:

- ✓ baixos valores de brancos;
- ✓ economia de tempo;
- ✓ emprego de frascos de alta pressão;
- ✓ baixos teores de carbono residual;
- ✓ emprego de massas de amostra de até 500 mg
- ✓ obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação;
- ✓ apropriada para a determinação de não metais;
- ✓ mínimo consumo de reagentes.

⁹⁴ Selig, W., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 234 (1968) 261-269

³⁸ Fujiwara, S. and Narasaki, H., *Anal. Chem.* 40 (1968) 2031-2032.

⁴⁶ Iyengar, G.V. et. al., *Element Analysis of Biological Samples - Principles and Practice*, 1997, pp. 116-117.

⁴ Barin, J. S. et. al., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

De maneira geral, a MIC envolve a decomposição de amostras em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a ignição é feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os analitos são absorvidos em uma solução apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada para garantir uma recuperação quantitativa dos analitos. A técnica foi adaptada para um forno de micro-ondas (Multiwave 3000®, Aton Paar GmbH, Graz, Áustria) originalmente desenvolvido para decomposição por via úmida em sistema fechado.⁴ Para o procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo é inserido no interior do frasco de decomposição que servirá para o suporte da amostra e para a proteção da capa de PTFE. Os detalhes do frasco de decomposição e do suporte para amostra são mostrados na Figura 8.^{34,35}

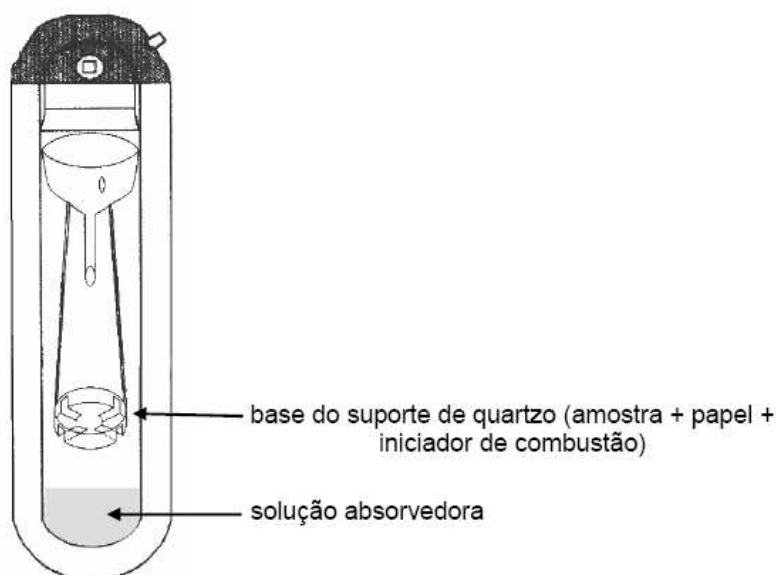


Figura 8. Suporte empregado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas associado a um equipamento comercial utilizando frascos de quartzo (adaptado de Flores)⁶⁹

Moraes *et al.*⁷³ propuseram um procedimento para a decomposição de elastômeros (Etileno-propileno-dieno monômero e borracha do tipo nitrílica) em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Após a decomposição das

⁴ Barin, J. S. *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

³⁴ Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

³⁵ Flores, E. M. M. *et al.*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.

⁶⁹ Mesko, M. F. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.

⁷³ Moraes, D. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

amostras foram determinados Al, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES. A metodologia proposta foi comparada com a metodologia oficial ASTM D 4004-064 para a decomposição de elastômeros e posterior determinação de Mn e Zn por F AAS. Os resultados obtidos foram concordantes com a metodologia oficial para a determinação desses elementos. Enquanto para os outros elementos (Al, Fe, Mn, Sr e Zn) foi feito ensaios de recuperação para avaliação do método proposto. Como solução absorvedora, utilizou-se HNO_3 4 mol L^{-1} ou concentrado e uma etapa adicional de refluxo ao procedimento de combustão.

2.4. Amostragem direta para polímeros

A amostragem direta de sólidos tem sido amplamente utilizada ultimamente visando um menor tempo na manipulação da amostra, redução do risco de contaminação e perda do analito e um menor tempo de análise. Para que a técnica seja utilizada na análise direta de sólidos algumas características são desejáveis como: possibilitar a análise de massas elevadas de amostra para evitar problemas de homogeneidade, apresentar boa precisão e exatidão e o procedimento de calibração deve ser simples.⁵⁸

Sellner *et al.*⁹⁵ aplicaram a técnica de LA-ICP-MS para avaliar a distribuição de Mn e Li usados como catalisadores sobre a superfície de esferas de poliestireno que catalisam a reação de epoxidação do estireno ao seu respectivo epóxido. Para a calibração, utilizaram-se esferas de poliestireno que também foram decompostas por digestão assistida por micro-ondas para posterior determinação de Mn e Li por ICP OES. O objetivo desse trabalho foi comparar a distribuição dos elementos na superfície do polímero e, também, eventuais diferenças em relação à sua concentração inicial, após diversos ciclos de uso.

Wolf *et al.*¹¹¹ utilizando LA-ICP-MS, determinaram semiquantitativamente a concentração de Al, Ba, Cr, Fe, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn, Zr em filmes de polímero. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por ICP OES após a decomposição da amostra. Para a decomposição das amostras, os autores utilizaram 2 procedimentos: 1) digestão do polímero com uma mistura de H_2SO_4 ,

⁵⁸ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, 1998, pp. 5-37.

⁹⁵ Sellner, K. *et al.*, *J. Catal.* 215 (2003) 87-93.

¹¹¹ Wolf, R. E., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 299-303.

HNO₃ e H₂O₂ e 2) calcinação a 550 °C e posterior digestão do resíduo com ácidos nítrico e clorídrico. Ocorreram diferenças cerca de 30% entre os resultados, dependendo do analito. Mesmo tendo diferença estatística significativa entre os resultados, o objetivo do trabalho foi demonstrar que a LA-ICP-MS pode substituir técnicas tradicionais e que as análises foram muito mais rápidas (aproximadamente 2 min), se comparadas com os procedimentos convencionais (1 a 2 dias).

Resano *et al.*⁸⁸ utilizaram a técnica de LA-ICP-MS para a determinação de elementos metálicos em amostras de polietileno e terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS). Para a calibração os autores utilizaram materiais certificados em matriz de polietileno, BCR 680 e BCR 681. Nas amostras de polietileno, foram determinados Al, Ba, Cr, Pb, Sb e Ti e os valores comparados com aqueles obtidos pela digestão assistida por micro-ondas e posterior determinação por ICP-MS, demonstraram boa concordância. Porém, para os valores em ABS, devido à diferença da composição da matriz e daquele utilizado na calibração, foi necessário utilizar a padronização interna com Ba, caso contrário os resultados eram cerca de duas vezes menores.

Dobney *et al.*²⁶ utilizaram a técnica de LA-ICP-MS para verificar a distribuição dos aditivos inorgânicos em amostras de policarbonato e polietileno. As amostras, candidatas à materiais de referência certificados, foram preparadas na forma de *pellets*. Para a calibração do equipamento, utilizaram-se um padrão sólido de policarbonato, cuja quantificação foi feita por XRF. Também foi utilizada a amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite para a quantificação dos elementos e comparação dos resultados. A LA-ICP-MS demonstrou boa aplicabilidade para o estudo da heterogeneidade dos materiais poliméricos.

Uma grande dificuldade na utilização da ablação a laser para a determinação de metais em materiais poliméricos é a necessidade de padrões de calibração sólidos, de composição semelhante à amostra, os quais nem sempre se encontram disponíveis comercialmente. Embora existam alguns, como para Cd em polietileno⁸³ (padrão IRMM-VDA N° 001 a 004) e cádmio, cromo e chumbo, também em

⁸⁸ Resano, M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1472-1481.

²⁶ Dobney, M. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 423 (2000) 9-19.

⁸³ Perring, L. *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 76-81.

polietileno (BCR-680),⁹² são muito poucos, considerando-se a diversidade de materiais poliméricos existentes, os quais apresentam características diferenciadas.

Vanhaecke *et al.*¹⁰⁵ determinaram Pd (usado como catalisador) em amostras de polímero policetona alifática através de ETV-ICP-MS. Foi utilizado um programa de aquecimento no forno de grafite, cuja etapa de pirólise foi de 800 °C. Foram feitos testes comparativos utilizando-se calibração externa, adição de analito. Os resultados foram comparados com NAA e observou-se boa concordância com os valores obtidos utilizando-se adição de analito (solução aquosa).

Resano *et al.*⁸⁹ determinaram Co, Mn, P e Ti em amostras de PET por ETV-ICP-MS. Co e Mn são utilizados como catalisadores no processo de síntese, enquanto P e Ti são aditivos. Os resultados foram concordantes quando comparados com aqueles obtidos por ICP OES e fluorescência de raios-X (XRF). Para a técnica ETV-ICP-MS fiz-se o uso de padrão aquoso para a calibração.

Lonardo *et al.*⁶⁴ quantificaram P em amostras de PE por espectrometria de fluorescência por atomização eletrotérmica excitada por laser (ETA-LEAFS). Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos por GF AAS e ICP OES. Para cada uma das técnicas foi utilizado um procedimento diferente para o preparo a amostra. Para ETA-LEAFS empregaram-se *pellets* de 0,1 a 1,0 mg, os quais foram introduzidos diretamente no espectrômetro. Para a análise por GF AAS, foram dissolvidos 100 mg de amostra em 6 mL de ácido trifluoracético por 24 h e, posteriormente, fez-se a dissolução para 100 mL com tolueno. Alíquotas dessa solução foram introduzidas diretamente no espectrômetro. Para as análises por ICP OES, as amostras foram dissolvidas de modo similar ao procedimento empregado para as determinações por GF AAS, porém, retirou-se uma alíquota de 10 mL e fez-se a evaporação do solvente até 50 µL de solução. Posteriormente, diluiu-se em 50 mL de água. O resultado foi concordante entre as técnicas para, praticamente, todas as amostras analisadas.

⁹² Sakurai, H. et al., *Anal. Sci.* 22 (2006) 225-228.

¹⁰⁵ Vanhaecke, F. et al., *Anal. Commun.* 36 (1999) 89-92.

⁸⁹ Resano, M. et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 389-395.

⁶⁴ Lonardo, R. F. et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 279-285.

2.5. Amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

Para aplicações industriais, há um grande interesse por métodos analíticos rápidos e confiáveis para o controle de processos. De acordo com as características da amostragem direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS), esta pode ser empregada em análises de rotina industrial.

Se comparados com técnicas que necessitam de uma etapa de decomposição da amostra, os resultados são obtidos mais rapidamente, pois a decomposição constitui a etapa mais demorada da análise. Além disso, não são necessários equipamentos especiais para a preparação de amostras e os erros inerentes à etapa de decomposição são evitados. Assim, a análise pode ser feita com a mínima adição de reagentes e sem qualquer etapa de separação e pré-concentração. Além disso, as perdas de analito por volatilização ou a possibilidade da contaminação pelos reagentes são consideravelmente reduzidos. Mesmo que esforços contínuos estão sendo feitos para obter melhores LDs, a decomposição da amostra é geralmente acompanhada da subsequente diluição. Assim, é necessário melhor o LD para compensar a redução da concentração do analito na amostra diluída. Para a análise por amostragem direta, não há diluição e isso favorece a obtenção de melhores LDs.⁵⁸

Apesar das vantagens, a DS-GF AAS apresenta algumas limitações que influenciarão nas incertezas das determinações. Há uma baixa precisão dos resultados quando as amostras são heterogêneas e dependendo do sistema de introdução, há certa dificuldade na introdução de amostras sólidas no interior do forno de grafite.⁵⁸ Devido a sua elevada sensibilidade, as análises são limitadas para amostras que apresentam uma baixa concentração de analito. Assim, se o analito estiver em alta concentração na amostra, pequenas quantidades de massas são usadas, o que poderá afetar a precisão causada pela heterogeneidade. Por ser uma técnica mono elementar, a DS-GF AAS possui uma baixa frequência de determinações, além disso, há uma dificuldade na calibração do instrumento dependendo da técnica utilizada.^{6,7,9,51,62} Mesmo tendo essas limitações, atualmente,

⁵⁸ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, 1998, pp. 5-37.

⁶ Barth, P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 924-932).

⁷ Baxter, D. C. and Fredch, W. *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

é possível contorná-las para melhorar os fatores que influenciam na precisão dos resultados obtidos por DS-GF AAS. Para isso, as amostras são homogeneizadas com a utilização de moinhos de bolas ou criogênico, por exemplo, ou então, se as amostras são pastosas, pode-se fazer o uso de aquecimento para a homogeneização. Para facilitar a introdução das amostras no interior do forno de grafite, existem alguns sistemas desenvolvidos com seus respectivos acessórios que facilitam a introdução e quando as amostras apresentarem alta concentração de analito, podem-se utilizar recursos para a diminuição da sensibilidade do equipamento (linha de ressonância secundária, vazão mínima de argônio durante a etapa de atomização ou recursos do campo magnético). Finalmente, para facilitar e simplificar a calibração do instrumento é possível utilizar soluções de referência aquosa.

2.5.1. Sistemas de introdução de amostras sólidas no tubo de grafite

A introdução de amostras sólidas no tubo de grafite envolve, normalmente, as seguintes etapas: separação de uma alíquota de amostra, pesagem da amostra em uma microbalança, transporte da amostra até o forno e posterior introdução no interior do tubo de grafite.⁷ Com o desenvolvimento da técnica de SS-GF AAS vários sistemas de introdução de amostras sólidas foram desenvolvidos com seus respectivos acessórios.⁵⁸

Um dos sistemas de introdução de amostragem direta mais comercializados utiliza uma plataforma de grafite pirolítico inserida dentro de um tubo de grafite. A amostra é depositada na plataforma, a qual é aquecida, principalmente, pelo calor proveniente da parede do tubo. Esta plataforma tem um formato de barco (Figura 9A), cuja área de deposição é de 7 x 4 mm. A plataforma mostrada é transferida da microbalança para o atomizador através de um sistema manual especial (Figura 9B) e introduzida de forma axial no tubo de grafite.¹²

⁵¹ Knapp, G. *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.

⁶² Langmyhr, F. J. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 654-656.

⁷ Baxter, D. C and Fredch, W. *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.

⁵⁸ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, 1998, pp. 5-37.

¹² Bendicho, C. and Loos-Vollebregt de, M. T. C. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 6 (1991) 353-374

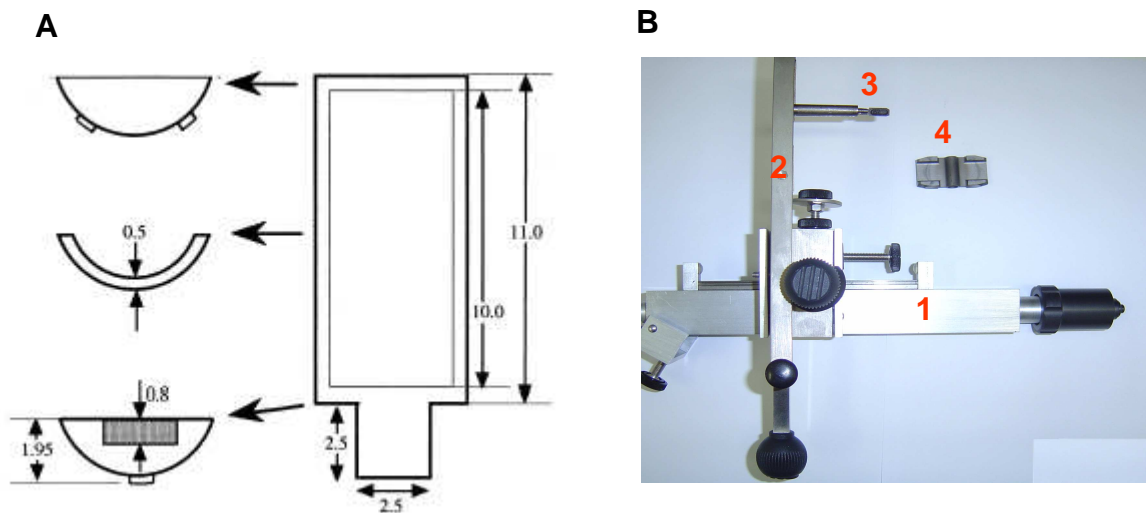


Figura 9. A) Esquema e dimensões, em mm, da plataforma de grafite desenvolvida para amostragem direta de sólidos (adaptado de Friese).³⁷ B) Sistema de introdução de amostras sólidas mod. AAS5 SOLID. 1 - módulo principal fixado no compartimento do forno de grafite, 2 - pinça metálica conectada no módulo principal, 3 - plataforma de grafite, 4 - tubo de grafite.

Outro sistema moderno para SS-GF AAS permite a introdução automatizada. Para esse sistema, o carregador da amostra é uma plataforma de grafite que é introduzida e retirada do atomizador através de um braço robótico. A microbalança utilizada para esta finalidade possui uma resolução de 1 μg e é integrada ao sistema de introdução automático de amostras sólidas (Figura 10A).⁵⁸ Outro sistema de introdução de amostra é através do sistema manual da amostra mostrado na Figura 10B

³⁷ Friese, K. C. and Krivan, V. *Spectrochim. Acta Part B*, 53 (1998) 1069-1078.

⁵⁸ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, 1998, pp. 5-37.

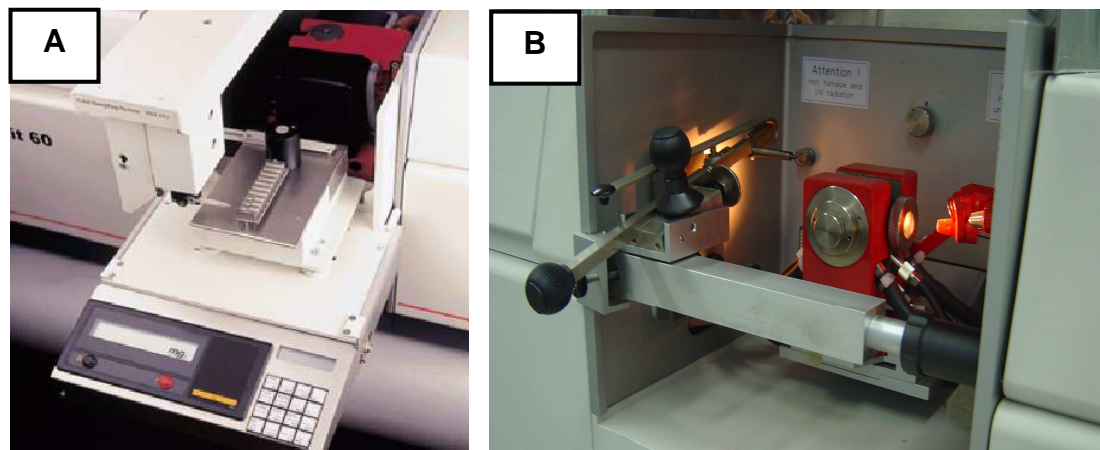


Figura 10. A) Sistema automatizado de pesagem e amostragem direta de sólidos, B) Sistema manual de pesagem e amostragem direta de sólidos.

2.5.2. Homogeneidade das amostras

Belarra *et al.*^{9,12} fizeram um estudo das possíveis fontes de imprecisão na determinação de Mn, Fe e Pb em diferentes amostras. Para isso, foram somadas as variâncias na determinação de metais por GF AAS em quatro procedimentos:

- ✓ variância do equipamento operando nas condições otimizadas;
- ✓ variância do equipamento operando em condições não otimizadas determinação em condições que não atendam os conceitos STPF (do inglês *stabilized temperature platform furnace*), tais como utilização de fluxo de Ar durante a atomização;
- ✓ variância devido à utilização de pequenas quantidades de amostra. Nesse ponto estariam associadas à heterogeneidade da amostra, perdas da amostra durante a suas manipulação e a imprecisão da pesagem.
- ✓ variância devido as diferentes posições na plataforma, diferentes mecanismos de atomização e a influência da matriz.

Belarra *et al.*⁹ concluíram que a imprecisão ocorre, principalmente, devido aos problemas de homogeneidade da amostra, sendo mais crítica em procedimentos que utilizam massas pequenas de amostra (0,5 - 2 mg). Quando se utiliza pequena

⁹ Belarra, M. A. et al., *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

¹² Bendicho, C. and Loos-Vollebregt de, M. T. C. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

massa de amostra, existem problemas relacionados com incertezas de pesagem e com a presença de partículas com alta concentração de analito, principalmente em amostras nas quais a distribuição do analito é heterogênea.¹¹⁵

2.5.3. Influência da massa de amostra

A precisão também pode ser melhorada com a introdução de maior quantidade de massa de amostra no atomizador ou com o aumento do número de medidas.¹⁰

Belarra *et al.*⁹ concluíram que contribuição da variância devido à utilização de massas de amostra muito reduzidas era responsável por mais de 80% da variância total calculada na determinação de Fe, Mn e Pb nas diferentes amostras (suplemento vitamínico, cereais, arroz e PVC).

Rosbach *et al.*⁹¹ verificaram a influência da massa de células de algas na precisão dos resultados obtidos por NAA e SS-GF AAS. Observaram que o RSD dos resultados diminuiu de 50 para 0,5% quando as massas analisadas aumentaram de 0,01 para 100 mg, respectivamente. Lundberg e Frech⁶⁶ estudaram a distribuição de diversos elementos traço em metais e concluíram que é mínima a influência da heterogeneidade na precisão, quando são utilizadas massas da ordem de 2 mg de amostra. Siemer e Wei⁹⁷ também observaram que a homogeneidade não afetou a precisão dos resultados para massas na ordem de 1 mg, na determinação de Pb em rochas e vidros.

O aumento no número de medidas também é recomendável para melhorar a precisão dos resultados, pois em alguns casos, a aplicação de massas maiores de amostra é limitada devido à faixa linear usada para calibração ou pela limitação da capacidade física da plataforma. Belarra *et al.*⁹ descrevem que, para amostras heterogêneas, o aumento no número de medidas de 20 para 60 pode reduzir a metade os valores de desvio padrão relativo.

¹¹⁵ Zeisler, R. *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 376-379.

¹⁰ Belarra, M. A. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 489-494.

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

⁹¹ Rosbach, M. *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 380-383.

⁶⁶ Lundberg, E. and Frech, W. *Anal. Chem. Acta* 104 (1979) 67-74.

⁹⁷ Siemer, D. D. and Wei, H. Y. *Anal. Chem.* 50 (1978) 147-151.

Belarra *et al.*⁸ verificaram que a massa de amostra utilizada também pode produzir resultados superestimados ou subestimados. Através da determinação de cobre em complexo vitamínico por SS-GF AAS, foi verificado que massas menores que 0,3 mg acarretaram em resultados superestimados, enquanto que para massas maiores que 1,1 mg foram obtidos resultados subestimados. Uma explicação para os valores subestimados seria devido ao aumento da influência do resíduo da matriz no atomizador. Entretanto, para os valores superestimados, não foi dada uma explicação definitiva. Uma das explicações seria devido à condensação de elementos voláteis na superfície das partículas ou seria devido à presença de partículas grandes chamadas “*nuggets*”, nas quais podem estar contidas concentrações de elementos traço muito maiores do que aquelas encontradas em toda a amostra.⁵⁹ Para amostras sólidas, uma das formas de contornar esse tipo de problema, seria reduzir o tamanho das partículas das amostras, utilizando procedimentos de moagem. Existem diversos tipos de moinhos que podem ser utilizados, entre eles, os moinhos mecânicos, os moinhos de jato de ar e os moinhos criogênicos, os quais a moagem é feita em baixas temperaturas, na presença de nitrogênio líquido (-196 °C).⁵⁴

Holcombe *et al.*⁴² obtiveram resultados subestimados na determinação de metais em cinza de carvão usando massas maiores que 2 mg, enquanto Nakamura *et al.*⁷⁹ utilizaram massas de amostra superiores a 1,5 mg na determinação de vários metais em silicatos e obtiveram resultados subestimados para os analitos determinados.

2.5.4. Calibração

Dentre as técnicas de calibração empregadas na SS-GF AAS destacam-se a calibração com materiais de referência certificados, adição de padrão, e calibração com soluções de referência.¹³

⁸ Belarra, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

⁵⁹ Kurfürst, U., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 556-559.

⁵⁴ Koglin, D. *et al.*, *Chemosphere* 34 (1997) 2041-2047.

⁴² Holcombe, J. A. and Wang, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 1047-1053.

⁷⁹ Nakamura, T.; Oka, H.; Morikawa, H.; Sato, J. *Analyst* 117 (1992) 131-135.

¹³ Berglund, M. and Baxter, D. C., *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1567-1586.

Para a calibração com CRMs, pode-se empregar massas iguais de CRMs com diferentes concentrações do analito a ser determinado, ou massas crescentes de um mesmo CRM. Entretanto, esta técnica tem desvantagens devido ao elevado custo dos CRMs e pelo fato de nem todas as amostras sólidas avaliadas possuírem CRMs com composições semelhantes às amostras.¹³

Uma alternativa para a calibração é a técnica de adição de analito usada, principalmente, quando a atomização do elemento é afetada de forma diferente nas soluções de referência e na matriz. Para isso, usa-se o método geral de adição de analito, com a aplicação de soluções de referência aquosas diretamente nas amostras sólidas, ou modelos de regressão mais elaborados como a calibração tri-dimensional (3D).^{13,28}

A utilização de soluções de referência para calibração possui algumas vantagens em relação aos métodos citados anteriormente, pois além de possibilitar o rápido preparo das soluções, a calibração é rápida, fácil de executar e possui um menor custo. Mesmo que as matrizes que são introduzidas diretamente no atomizador tenham grande influência no processo de vaporização e atomização do analito, resultados exatos também têm sido obtidos mediante curvas de calibração preparadas com soluções aquosas de referência. Isso é possível através da integração do sinal analítico e controle adequado das temperaturas de atomização ou vaporização do analito.⁹

Para avaliar se a técnica de calibração aquosa pode fornecer resultados exatos e precisos⁴³ demonstraram que a massa característica é um bom indicativo. Para isso, a massa característica do analito na solução de referência e na amostra deve possuir a mesma magnitude. Através de um estudo interlaboratorial, envolvendo dezesseis laboratórios, Shuttler e Schlemmer⁹⁶ estudaram a estabilidade da massa característica. O estudo comprovou que os valores das massas características da Ag, do Cr e Pb são estáveis e o desvio padrão relativo foi 20%, em relação à média interlaboratorial.

Quando a massa característica do analito na solução de referência for diferente daquela do analito na amostra, os efeitos da matriz podem ser mais

¹³ Berglund, M. and Baxter, D. C. *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) E1567-E1586.

²⁸ Dong, H. M. and Krivan, V. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.

⁹ Belarra, M. A. et al., *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

⁴³ Hornung, M. and Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1177-1191.

⁹⁶ Shuttler, I. L. and Schlemmer, G. *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991) 583-602.

pronunciados. Alguns problemas têm suas origens nas diferenças entre a fração liberada de analito na amostra ou na diferença da eficiência de atomização. Esses efeitos, freqüentemente, podem ser resolvidos pelo emprego de modificadores químicos.^{9,29,58}

2.5.5. Uso de modificadores

O conceito de modificador químico foi proposto por Ediger³⁰ em 1973: *“Modificadores químicos podem ser definidos como compostos que são introduzidos no forno de grafite (atomizador) simultaneamente com a amostra e drasticamente diminuem os efeitos de matriz”*.

As propriedades de um modificador químico ideal foram descritas por Welz e Schlemmer¹¹⁰ em 1986 e podem ser assim relacionadas:

- ✓ ser efetivo para um grande número de analitos;
- ✓ ser efetivo para diferentes formas de analitos;
- ✓ exibir baixo sinal de fundo;
- ✓ não causar desgaste na vida útil do tubo de grafite;
- ✓ estar disponível em alta pureza;
- ✓ não é desejável que sejam elementos rotineiramente determinados através da GF AAS (ex: Pb, Cd, Se, As);
- ✓ deve apresentar baixa toxicidade;
- ✓ ser estável durante longo tempo de estocagem;
- ✓ deve ser de baixo custo.

A aplicação do modificador químico geralmente é feita na forma líquida e, em muitos casos, o seu uso tem sido bem sucedido.^{6,104,107,109}

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

²⁹ Dong, H. M. and Krivan, V. *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1645-1656.

⁵⁸ Kurfurst, U. *Solid Sample Analysis*, 1998, pp. 5-37.

³⁰ Ediger, R. D. *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130.

¹¹⁰ Welz, B. and Schlemmer, G. *Spectrochim. Acta Part B* 41 (1986) 1157 - 1165.

⁶ Bendicho, C. and Loos-Vollebregt de, M. T. C. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

¹⁰⁴ Vale, M. G. R. *et al.*, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377-400.

¹⁰⁷ Walsh, A. *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108-117.

¹⁰⁹ Welz, B., Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3rd ed., 1999, 35-37.

Na prática existem muitas situações possíveis, que, de maneira geral, podem ser reduzidas a três casos gerais: analito mais volátil que a matriz, analito com volatilidade similar a da matriz e analito menos volátil que a matriz. A Figura 11 resume as possíveis maneiras de atingir a vaporização ou a atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz.

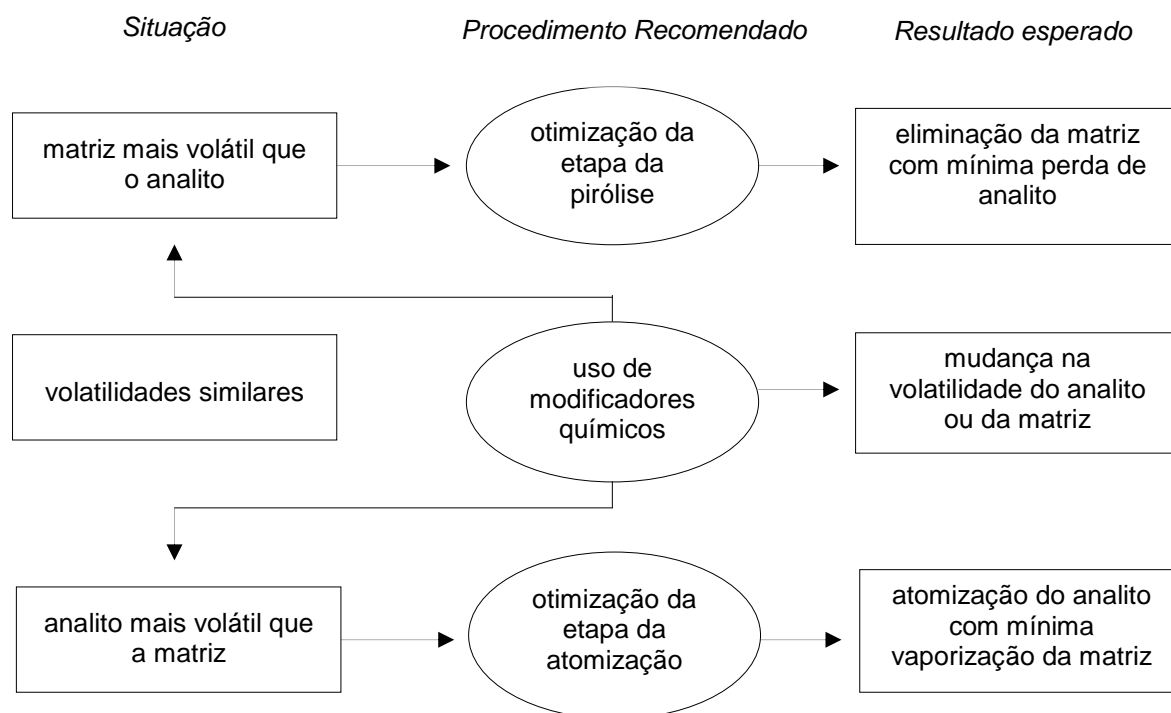


Figura 11. Possíveis maneiras de atingir a vaporização ou a atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz (adaptado de Belarra *et al.*).⁹

2.5.5.1. Analito mais volátil que a matriz

Ocorre principalmente durante a análise de compostos inorgânicos refratários. Geralmente, a matriz não pode ser completamente eliminada na etapa de pirólise, mas, como a matriz apresenta uma vaporização mais lenta que o analito, o ambiente de vaporização e atomização ocorre na presença de poucos concomitantes. Dessa

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

forma, não é necessário o uso de modificadores químicos para estabilizar termicamente os analitos durante a etapa de pirólise.⁹

Lucic e Krivan⁶⁵ determinaram, por SS-GF AAS, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn em amostras de óxido de alumínio de alta pureza. Uma das formas de eliminar o elevado sinal de fundo causado pelos óxidos formados foi, principalmente, pela cuidadosa otimização da temperatura de atomização e pela diminuição do tempo de integração do sinal analítico.

Como a matriz pode apresentar também possui o efeito de estabilização, pode ser utilizado um modificador químico para melhorar a vaporização/atomização dos analitos nas amostras.⁹

Krivan e Dong⁵⁵ utilizaram a SS-GF AAS para a determinação de Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn e Zn em titânio de alta pureza. Enquanto os elementos Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb e Zn puderam ser determinados sem nenhuma modificação química. Carbono foi acrescentado para facilitar a vaporização do As, Co, Fe, Ni e Sn e eliminar a interferência da matriz na determinação de Al e Cr. Os autores argumentam que a formação de uma nova ligação Ti-C promove a quebra das ligações originais entre a amostra de Ti e os analitos de interesse, permitindo, assim que os elementos traços vaporizem com maior facilidade da amostra.

Em alguns casos, o recobrimento da plataforma com carbono foi feito para facilitar a remoção do resíduo da matriz. Krivan e Janickova⁵⁶ determinaram Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn em amostras à base de dióxido de zircônio, utilizando a SS-GF AAS. Com as condições otimizadas de temperatura, foi possível separar os analito da matriz sem nenhuma modificação química. Para a determinação de Cr, a plataforma foi revestida com pó de carbono para facilitar a evaporação e eliminar interferências de matriz.

Mattos *et al.*²³ determinaram Cr; Cu; Fe; K; Mn; Sb e Zn em Si₃N₄ por SS-GF AAS. O Si₃N₄ foi parcialmente convertido em SiO e SiC na etapa de pirólise e durante a etapa de atomização (exceto para Zn), ocorreu vaporização de outras espécies que não causaram problemas com respeito a intensidade dos sinais de

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, Trends Anal. Chem. 12 (2002) 828-839.

⁶⁵ Lucic, M. and Krivan, V. J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 1133-1139.

⁵⁵ Krivan, V. and Dong, H. M. Anal. Chem. 70 (1998) 5312-5321.

⁵⁶ Krivan, V. and Janickova, P. Anal. Bioanal. Chem. 382 (2005) 1949-1957.

²³ De Mattos, J. C. P. *et al.*, J. Anal. At. Spectrom. 23 (2008) 931-937.

fundo. A calibração foi feita usando soluções de referência aquosas. Para a determinação de Cr, Cu e Fe em Si_3N_4 ; pó de grafite foi usado para alcançar vaporização quantitativa, bem como para aumentar a vida útil da plataforma.

2.5.5.2. Analito com volatilidade similar a da matriz

Quando a volatilidade do elemento é semelhante a da matriz, pode-se fazer o uso de modificadores químicos para alterar as propriedades físico-químicas do analito e permitir a estabilização ou a eliminação da matriz. Outra forma de alterar a propriedades do analito seria de aumentar ou diminuir sua volatilidade com o objetivo de vaporizá-lo seletivamente. Assim, a escolha do modificador químico adequado é de fundamental importância.⁹

Hornung e Krivan⁴³ determinaram, por SS-GF AAS, os elementos Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza. O elevado sinal de fundo causado pela evaporação do óxido de tungstênio foi diminuído pela redução do metal utilizando o gás hidrogênio durante a etapa da pirólise.

Em outros estudos, Dong e Krivan²⁹ determinaram Si em materiais à base de pentóxido de nióbio. O elevado sinal de fundo causou problemas na determinação de Si. Para a modificação da matriz, foi adicionado metano durante a etapa da pirólise para converter o pentóxido de nióbio em carbeto de nióbio, o qual é termicamente mais estável.

Dong e Krivan²⁸ desenvolveram um método utilizando o sistema de amostragem direta de sólidos para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em pentóxido de nióbio. Os elementos Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn foram determinados sem a adição de modificadores químicos. Entretanto, para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni foi necessário converter o pentóxido de nióbio em carbeto de nióbio, utilizando o gás metano na etapa da pirólise.

Hornung e Krivan⁴³ determinaram, por SS-GF AAS, os elementos Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza. O elevado

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

⁴³ Hornung, M. and Krivan, V. *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1177-1191.

²⁹ Dong, H. M. and Krivan, V. *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1645-1656.

²⁸ Dong, H. M. and Krivan, V. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.

sinal de fundo causado pela evaporação do óxido de tungstênio foi eliminada pela redução do metal, utilizando o gás hidrogênio durante a etapa da pirólise.

2.5.5.3. Analito menos volátil que a matriz

Para elementos menos voláteis que a matriz, esta pode ser eliminada durante a etapa de pirólise, permitindo a vaporização e atomização do analito sem quaisquer interferências espectrais. Nesse caso, alguns modificadores químicos também podem ser usados para facilitar a eliminação da matriz sem perda de analito.⁹

Dong e Krivan²⁷ determinaram Si em materiais biológicos (fígado de porco celulose pura, e material certificado SEM 1577b de fígado bovino) por SS-GF AAS. A matriz orgânica foi eliminada nas diferentes etapas de pirólises acrescentadas de 160 °C a 1200 °C. Foi utilizada uma mistura de modificador químico de Pd/Mg(NO₃) e a calibração do equipamento foi feita com o uso de solução de referência aquosa.

2.6. Aplicação da amostragem direta de polímeros por GF AAS

A GFAAS apresenta algumas características que favorecem a amostragem direta. Dentre elas, pode-se destacar a boa sensibilidade e seletividade. Com a utilização de um programa de aquecimento há a possibilidade de remover a matriz durante a pirólise, além disso, os problemas relacionados ao sistema de transporte são praticamente inexistentes, pois as amostras são introduzidas diretamente no atomizador. A otimização adequada da programação da temperatura, aliada a modificação química tem permitido a calibração com soluções aquosas para diversas amostras.

De acordo com a literatura, as amostras podem ser introduzidas no forno de grafite pela dissolução prévia das amostras em algum solvente orgânico,⁵⁷ na sua forma pastosa,¹⁷ ou sólida,^{11,47,86}

⁹ Belarra, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.

²⁷ Dong, H. M. and Krivan, V. *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 297-303.

⁵⁷ Krivan, V and Koch, B., *Anal. Chem.* 67 (1995) 3148-3153.

¹⁷ Brandao, G. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 962-969.

¹¹ Belarra, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 787-795.

⁴⁷ Janssen, A. *et al.*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 713-716.

⁸⁶ Resano, M. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.

Krivan e Koch⁵⁷ desenvolveram um método para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Na e Si em poliamidas com a simples dissolução das amostras em solventes orgânicos. Os solventes orgânicos testados neste trabalho foram ciclohexanona, N-metilpirrolidona e dioxano. Dentre os solventes, somente o N-metilpirrolidona dissolveu todas as amostras e dependendo na quantidade de poliamida introduzida no interior no forno de grafite, o tempo de vida útil do tubo de grafite variou entre 400 e 800 ciclos. Somente para Si foi necessário a utilização de modificador químico (30 e 20 µg de Pd e Mg por ciclo de aquecimento, respectivamente. As temperaturas de pirólise otimizadas para Ca, Cu, Fe, K, Na e Si foram 1400, 1200, 1200, 1000, 900 e 1200 °C, respectivamente, enquanto as temperaturas de atomização foram de 2200, 2300, 2300, 2000, 1800 e 2600, respectivamente. Os LDs para Ca, Cu, Fe, K, Na e Si foram 0,5; 2,0; 5,0; 2,0 e 25 ng g⁻¹, respectivamente. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por outros laboratórios, os quais determinaram os metais por AAN ou utilizaram procedimentos de digestão por micro-ondas para a decomposição das amostras e posterior determinação por ICP OES ou ICP-MS.

Brandão *et al.*¹⁷ determinaram Cu, Fe e V em amostras de petróleo por GF AAS utilizando o acessório de amostragem direta de sólidos. O petróleo foi inicialmente homeogeneizado por aquecimento e posteriormente alíquotas entre 0,1 e 3,0 mg de amostra foram pesadas sobre a plataforma. Adicionou-se uma mistura de Pd (30 µg) e Triton X-100 (0,025%), a qual foi usada como modificador químico. Inicialmente, a solução usada como modificador químico foi pipetado na plataforma e após a secagem da solução, pesou-se a amostra sobre o modificador, porém, os melhores resultados foram aqueles em que a solução utilizada como modificador químico foi pipetada sobre a amostra. As temperaturas de pirólise otimizadas para Cu, Fe e V foram 900, 1100 e 1300 °C, respectivamente, enquanto que as temperaturas de atomização otimizadas foram de 2400, 2650 e 2700 °C, respectivamente. Os LDs para Cu, Fe e V foram 10; 200 e 800 pg, respectivamente e a máxima massa de amostra variou de 0,1 a 3,0 mg. Para a validação do método, foram utilizados materiais de referência certificados de óleo (NIST 1634c, NIST 1085) e materiais de referência de petróleo (ASTM CO 0403, 0311 e 0504). Os resultados da determinação de Cu, Fe e V não demonstraram diferenças estatísticas significativas dos valores fornecidos pelos materiais de referência. Em outro

⁵⁷ Krivan, V and Koch, B., *Anal. Chem.* 67 (1995) 3148-3153.

¹⁷ Brandão, G. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 962-969.

trabalho, Brandão *et al.*¹⁶ desenvolveram um procedimento para a determinação de Ni em amostras de petróleo por amostragem direta por GF AAS. Paládio foi usado como modificador químico, sendo que a massa acrescentada foi de 20 µg. Para melhorar a interação entre o modificador e o petróleo, adicionou-se 20 µL de uma solução de Triton X-100 (0,025%) sobre a amostra. As temperaturas de pirólise e atomização foram de 1100 e 2550 °C, respectivamente. Devido a elevada concentração de Ni no petróleo, foi necessário reduzir a sensibilidade utilizando linha secundária (234,6 nm) e o recurso do campo magnético (modo 2 field e intensidade do campo magnético de 0,4 T). A faixa de massa de trabalho foi de 0,1 a 0,6 mg, sendo que a concentração de Ni nas amostras variou de 0,52 a 110 µg g⁻¹. O RSD das medidas foi em torno de 7%, o LD foi de 0,23 ng e a massa característica de 45 pg. O método foi validado com material de referência certificado (óleo) e fez-se a comparação com o método descrito na ASTM 5863-B. Não foi observada diferença estatística significativa entre os resultados e o valor do material de referência certificado.

Janssen *et al.*⁴⁷ determinaram Pb, Cr, Cu e Ni em polietileno por GF AAS. Massas de amostra de até 1 mg de polietileno foram pesadas em microbalança diretamente na plataforma. O programa de temperatura foi dividido em três etapas de pirólise: 500, 1000 e 2600 °C, para Ni, Cu e Cr, e 300, 700 e 2200 °C, para Pb. Encontraram-se percentagens significativas desses elementos na amostra de polietileno: 0,2% para Pb; 0,03% para Cr; 0,05% para Cu e 0,06% para Ni.

Belarra *et al.*¹¹ utilizaram a SS-GF AAS para a determinação de Sn em PVC. Foi feita, também, a digestão ácida com H₂SO₄ e H₂O₂ para comparação dos resultados. A concentração de Sn em PVC foi de, aproximadamente, 1%. Devido à presença de grande quantidade de cloreto (cerca de 50%) na amostra, a determinação de Sn foi prejudicada devido à formação do composto SnCl₂, que é altamente volátil. Nas temperaturas de pirólise e atomização escolhidas (800 e 2400 °C, respectivamente), nenhum sinal analítico. Porém, com a adição de Pd à amostra sólida a intensidade do sinal foi 50% menor do que aquele obtido para uma solução de Sn de concentração semelhante. Para contornar este problema, os autores estabeleceram o programa da temperatura de pirólise com duas etapas. Na primeira

¹⁶ Brandão, G. P. *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2249-2253.

⁴⁷ Janssen, A. *et al.*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 713-716.

¹¹ Belarra, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 787-795.

etapa a matriz orgânica foi eliminada e na segunda, o analito interagiu com o modificador (Pd). Nestas condições, os resultados obtidos foram concordantes para os dois procedimentos utilizados.

Resano *et al.*⁸⁶ utilizaram a SS-GF AAS para a determinação de fósforo em PET e PP. As amostras foram cortadas com uma faca de cerâmica em pequenas quantidades e introduzidas no forno na forma de uma suspensão com o modificador químico. Os autores testaram diferentes modificadores como Pd; Pd+Mg; Pd+ácido ascórbico e Pd+Ca. A melhor mistura para a determinação de P por GF AAS foi a de Pd e ácido ascórbico. Para a comparação dos resultados das amostras de PP, utilizaram a técnica de ICP OES e para as amostras de PET, utilizaram ETV-ICP-MS. Para as análises por ICP OES as amostras de PET foram digeridas com uma mistura de ácido sulfúrico e H₂O₂, enquanto as de PP foram tratadas com HNO₃ e H₂SO₄. Os resultados obtidos foram concordantes entre as técnicas.

Em um outro trabalho, Resano *et al.*⁸⁷ também determinaram Pd através da SS-GF AAS em amostras poliméricas. A presença do Pd no polímero termoplástico “Carilon” (policetona alifática) decorre desse elemento ser utilizado como catalisador no seu processo de produção e sua presença no produto final precisa ser controlado. Os autores fixaram a temperatura de pirólise em 1200 °C, a temperatura de atomização em 2400 °C e utilizaram soluções de referências aquosas para a calibração. O processo de dissolução consistiu na pesagem de aproximadamente 500 mg de amostra, adição de 15 mL de H₂SO₄ concentrado dentro de um frasco Kjeldahl de 50 mL. O frasco foi aquecido a 400 °C por um queimador Bunsen por 60 min e após o resfriamento, adicionaram-se 10 mL de H₂O₂ 10 mol L⁻¹. A solução foi aquecida até o clareamento e para assegurar a estabilidade do Pd, os autores adicionaram 5 mL de água régia. Após a dissolução do polímero, a amostra foi diluída em frascos de polipropileno de 50 mL e o Pd foi determinado por sol-GF AAS. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por SS-GF AAS.

Resano *et al.*⁸⁴ desenvolveram um método para a determinação de Ag em amostras de polipropileno. Os resultados foram comparados com os obtidos através da dissolução da amostra utilizando H₂SO₄ e H₂O₂ em frascos do tipo Kjeldahl e posterior determinação por F AAS. As temperaturas de pirólise e atomização para

⁸⁶ Resano, M. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.

⁸⁷ Resano, M. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1477-1484.

⁸⁴ Resano, M. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 571 (2006) 142-149.

Ag em amostras de polipropileno foram de 800 °C e 1800 °C, respectivamente. Para este trabalho, os autores também utilizaram linhas alternativas, mantiveram a vazão de argônio durante a etapa de atomização e utilizaram o recurso do campo magnético, no modo *3-field dynamic*, para expandir a faixa de trabalho. A diminuição da sensibilidade foi necessária, pois a concentração de Ag nas amostras variou de 40 a 350 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados obtidos por SS-GF AAS foram concordantes com os valores obtidos por FAAS.

Resano *et al.*⁸⁵ determinaram Si em poliamidas por SS-GF AAS. Aproximadamente 10 mg de amostra foram introduzidas no atomizador e foram testados a eficiência de Pt e Pd como modificadores químicos. De acordo com os resultados obtidos, foi concluído que a Pt pode ser considerada uma alternativa, uma vez que é capaz de fornecer um desempenho semelhante ao Pd, porém, com quantidades menores (1 ng de Pt em vez de 20 ng de Pd). O LD foi de 0,1 ng e o desvio padrão relativo em torno de 6%.

⁸⁵ Resano, M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 523-531.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA

Para a caracterização das amostras de PMDI e MDA foram feitas a análise elementar para a determinação dos constituintes principais (C, H, N), a aquisição dos espectros de infravermelho e a ressonância magnética nuclear.

3.1.1. Análise elementar

Para caracterizar e identificar os constituintes principais (C, H e N) das amostras de PMDI e MDA, fez-se o uso de um analisador elementar Perkin-Elmer modelo CHN-2400 (Shelton, CT, EUA). Os teores de carbono encontrados nas amostras, através da análise elementar foram utilizados, posteriormente, na correlação entre a massa de amostra e a massa de carbono na etapa de determinação de carbono residual.

3.1.2. Aquisição dos espectros de infravermelho

Para aquisição dos espectros, as amostras de PMDI e MDA foram previamente homogeneizadas conforme o item 3.6. A partir de uma pequena quantidade de amostra, adquiriram-se os espectros em triplicata. Para isso, utilizou-se um espectrômetro de infravermelho PerkinElmer (modelo Spectrum One[®] FTIR, <http://www.perkinelmer.com>, EUA), equipado com acessório de reflexão total atenuada (ATR). Para a aquisição dos espectros, utilizou-se a região espectral entre 650 a 4000 cm^{-1} , um detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS), divisor de feixe de cristal selado com KBr e 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

Antes da aquisição dos espectros de cada amostra foi obtido um espectro inicial (background), esse procedimento baseia-se na aquisição de um espectro

diretamente da superfície do cristal de seleneto de zinco. O equipamento foi continuamente purgado com argônio para eliminar a interferência da umidade do ar e do CO₂.

3.1.3. Ressonância magnética nuclear

As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado para a aquisição dos espectros de ¹H e ¹³C com um tempo de aquisição de sinal de 14 horas. Todos os experimentos foram realizados em equipamento de 400 MHz. O equipamento de ressonância magnética nuclear (RMN) utilizado para este trabalho corresponde ao modelo BRUKER DPX200.

3.2. Reagentes

A água utilizada foi destilada, desionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente, desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA). Os ácidos nítrico concentrado P.A. (Art. nº 100452.1000, 65% m/m, 1,4 kg L⁻¹, Merck, Darmstad, Alemanha), clorídrico concentrado P.A. (Art. nº 100318.2 50, 37%, 1,19 kg L⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) foram bidestilados em sistema de sub-ebulição Milestone (modelo duoPUR 2.01E, Bergamo, Itália). Também foi utilizado ácido sulfúrico concentrado P.A. (98%, 1,84 kg L⁻¹, Synth, Diadema, Brasil).

Porapak-Q (copolímero etilvinilbenzeno e divinilbenzeno, 80-100 mesh, Waters, Milford, EUA) e diclorometano (Art. nº 4633 11, 99,5%, Carlo Erba, Itália) foram utilizados como adsorvente e eluente, respectivamente, na caracterização por GC-MS dos vapores liberados na pirólise das amostras durante o ciclo de aquecimento aplicado para a determinação dos metais por DS-GF AAS.

Para o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas, utilizou-se o nitrato de amônio de grau P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) para preparar a solução usada na etapa de ignição da amostra. As soluções de nitrato de amônio 6 mol L⁻¹ foram preparadas através da dissolução do sal em água purificada.

Prepararam-se as soluções estoque de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni a partir de soluções Titrisol[®] Merck [CrCl₃ Cat. nº 1.09948, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Cr em HNO₃ 2% v/v, FeCl₃, Cat. nº 1.09972, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Fe

em HNO₃ 2% v/v, MgCl₂, Cat. n° 1.09949, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Mg em HNO₃ 2% v/v, MnCl₂, Cat. n° 1.09988, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Mn em HNO₃ 2% v/v, NaCl, Cat. n° 1.09927, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Na em HNO₃ 2% v/v, NiCl₂, Cat. n° 1.09989, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 mg L⁻¹ de Ni em HNO₃ 2% v/v]. Utilizaram-se também soluções estoques multielementares SPEXCertiPrep® Group, Metuchen, USA (CLMS-2, Lot. 25-61 AS, com 10 mg L⁻¹ ± 0,0002 mg de Al, Ag, As, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Na, Sr, Tl, U, V, Zn em HNO₃ 5%, Prepararam-se as soluções de referência a partir da diluição das correspondentes soluções estoque em HNO₃ 2% v/v.

As soluções de calibração para as determinações de carbono residual foram feitas a partir de ácido cítrico de grau PA (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), sendo preparadas a partir da dissolução do sólido em água purificada.

A solução de paládio foi preparada a partir de solução estoque com 10,0 ± 0,2 mg L⁻¹ de Pd, na forma de Pd (NO₃)₂ em HNO₃ 15% v/v, Merck Art. n° 107289). Esta solução foi diluída 10 vezes empregando-se HNO₃ 0,2 % m/v.

O gás utilizado para a determinação dos elementos por ICP OES e ICP-MS foi argônio de 99,999% de pureza proveniente da empresa White Martins. Oxigênio, com de pureza 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas sob pressão de 25 bar.

3.3. Materiais diversos

Calibrou-se a balança e os pipetadores utilizados, antes do início de cada rotina de trabalho, empregando-se pesos para calibração e comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente.

3.4. Descontaminação dos materiais diversos

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água purificada imediatamente antes do uso. Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell GmbH, Dassel, Alemanha) utilizados na

base do suporte para adição de NH_4NO_3 , bem como as cápsulas de policarbonato foram descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) sendo, posteriormente, lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100.

3.5. Amostras

Devido a sua toxicidade e risco de fotodecomposição, as amostras de PMDI e MDA foram armazenadas em temperatura ambiente em um local onde a incidência da luz era a mínima possível. Ao todo, foram utilizadas seis amostras, as quais foram armazenadas em frascos de vidro com capacidade de 250 a 500 mL. Três amostras de PMDI e três amostras de MDA foram usadas neste trabalho e identificadas como PMDI-1, PMDI-2 e PMDI-3, MDA-1, MDA-2 e MDA-3. Para a otimização dos procedimentos de decomposição e por DS-GF AAS, utilizaram-se as amostras de PMDI-3 e MDA-2.

O PMDI é líquido à temperatura ambiente enquanto o MDA encontra-se no estado sólido. A Figura 12 mostra o aspecto das amostras de PMDI e MDA.

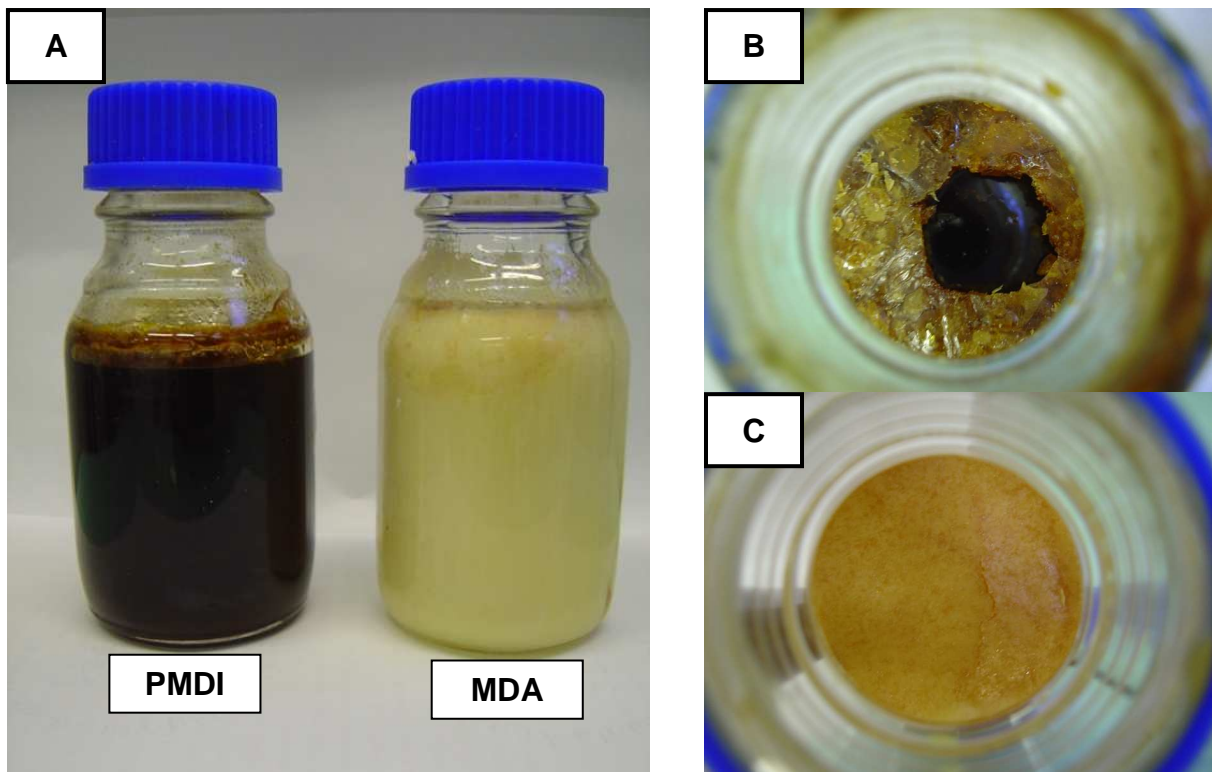


Figura 12. Fotografia da amostra de: (A) PMDI e MDA; (B) vista superior do frasco contendo a amostra de PMDI; (C) vista superior do frasco contendo o MDA.

3.6. Homogeneização das amostras

Observou-se que, com o passar do tempo, o PMDI apresentava a formação de agregados sólidos na superfície líquida. Isso é devido, provavelmente, à formação de dímeros (item 2.1.2, *Revisão Bibliográfica*). Para desfazer o sólido, foi necessário aquecer o PMDI sob temperatura de, aproximadamente, 100 °C. Com o objetivo de facilitar a retirada de alíquotas para posterior introdução na plataforma de grafite, uma parte do PMDI foi transferida para frascos de vidro de 2 mL.

Para a transferência do líquido aos frascos de 2 mL, os frascos de capacidade entre 250 a 500 mL contendo o polímero foram aquecidos em banho-de-areia à temperatura de, aproximadamente, 100 °C por 1 hora e, posteriormente, o PMDI foi homogeneizado com o auxílio de um bastão de vidro e em seguida, transferiu-se o polímero para os frascos de 2 mL.

Ao contrário do PMDI, o MDA, é um sólido a temperatura ambiente. Assim, para transferir o composto para frascos de vidro de 2 mL, também foi necessário

aquecê-lo. Da mesma forma, os frascos contendo o MDA foram aquecidos em banho-de-areia à temperatura de, aproximadamente, 100 °C por 1 hora. Posteriormente, homogeneizou-se o líquido com o auxílio de um bastão de vidro e em seguida, transferiu-se a amostra para frascos de 2 mL.

Com o objetivo de retirar alíquotas homogêneas e evitar a formação de dímeros, foi necessário manter os frascos de vidro de 2 mL em aquecimento em temperaturas de aproximadamente 100 °C utilizando b anho-de-areia. Cabe ressaltar que não foi utilizado banho-maria para o aquecimento das amostras devido à possível reação com água desses compostos, principalmente, do PMDI. Dessa forma, para manter as amostras no estado líquido e possibilitar a amostragem, foi necessário deixar o MDA continuamente em aquecimento.

3.7. Procedimentos de decomposição

Para comparação dos resultados, as amostras foram decompostas por via úmida e por combustão empregando um forno de micro-ondas modelo Multiwave 3000® (Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL com temperatura e pressão máximas de trabalho de 280 °C e 80 bar, respectivamente. O sistema possui sensores capazes de efetuar a medida da temperatura e da pressão. Além disso, possui controladores da potência irradiada e de tempo. A Figura 13 mostra o forno de microondas e o rotor com os frascos utilizados.

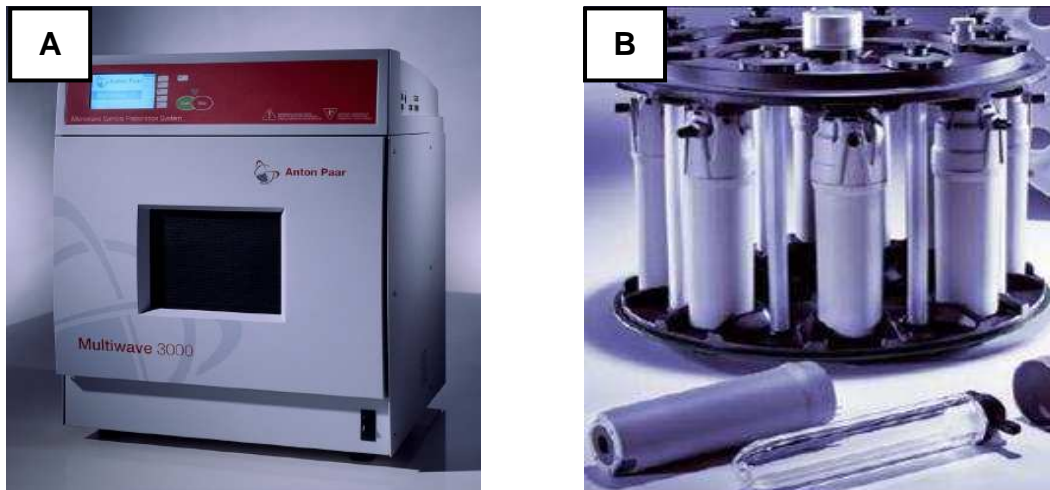


Figura 13. Forno de microondas (A) e rotor com os frascos de quartzo (B) utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas.⁴

A decomposição por via úmida empregando micro-ondas foi feita colocando-se um suporte de vidro no interior do frasco de decomposição. As amostras foram pesadas sobre esse suporte e transferidas ao frasco de decomposição com o auxílio de um bastão de vidro. Para a decomposição empregando a MIC colocou-se um suporte de quartzo no interior do frasco de decomposição. Neste suporte, a amostra líquida foi pesada numa cápsula de polipropileno e, posteriormente, posicionada para a combustão. O suporte empregado neste trabalho está ilustrado na Figura 14. Mais detalhes deste suporte é dado na Figura 8 (item 2.3.4, *Revisão Bibliográfica*).

As amostras foram pesadas em uma balança eletro mecânica (modelo AG245, Mettler Toledo, Alemanha) com resolução de 0,01 mg e transferidas para um frasco de quartzo.

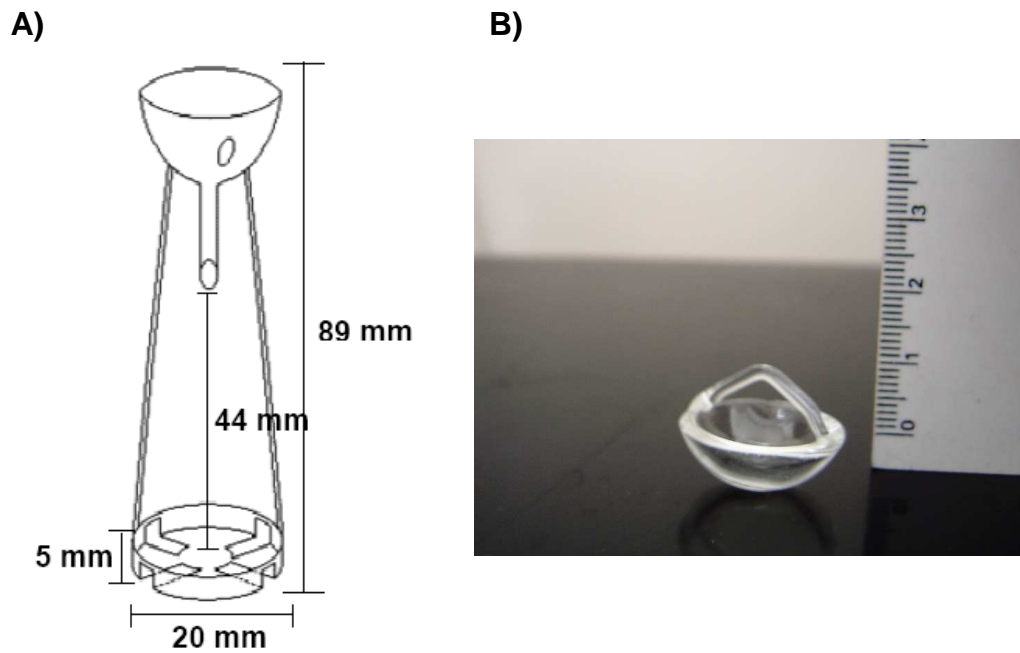


Figura 14. A) Suporte de quartzo empregado na combustão iniciada por micro-ondas (cortesia da ref. 69). B) Suporte de vidro empregado na digestão por via úmida empregando micro-ondas.

As determinações de C, Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni foram feitas em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha), equipado com sistema de nebulização pneumático do tipo “*cross-flow*”, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo com 2,5 mm de diâmetro interno. Os comprimentos de onda selecionados e as condições do plasma são mostrados na Tabela 3. Cabe ressaltar que os comprimentos de onda correspondem às principais linhas de emissão de C, Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni.

Os elementos Cr, Mn e Ni foram determinados por ICP-MS (PerkinElmer, modelo ELAN DRC II equipado com câmara de nebulização ciclone e nebulizador concêntrico modelo Meinhard). Ajustou-se a potência do plasma, a vazão do gás principal, do gás auxiliar e do gás de nebulização. As condições do plasma e os isótopos selecionados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP OES e ICP-MS.

Parâmetros	ICP OES	ICP-MS
Potência (W)	1400	1300
Vazão de Ar principal (L min ⁻¹)	15	16
Vazão de Ar auxiliar (L min ⁻¹)	1,0	0,2
Vazão de Ar do nebulizador (L min ⁻¹)	1,0	0,8
Comprimento de onda (nm)	C: 193,091	-
	Cr: 284,325	-
	Fe: 238,204	-
	Mg: 285,213	-
	Mn: 257,610	-
	Na: 589,592	-
	Ni: 231,604	-
Isótopos		⁵³ Cr
	-----	⁵⁵ Mn
		⁵⁸ Ni

3.7.1. Decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto

Primeiramente, tentou-se desenvolver um procedimento para a decomposição das amostras de PMDI e MDA utilizando o sistema de decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto. Para o desenvolvimento desse procedimento, utilizaram-se tubos de vidro e um bloco digestor.

3.7.1.1. Procedimento 1 - somente HNO₃

As amostras foram previamente homogeneizadas conforme demonstrado no item 3.6 (*Materiais e Métodos*) e, posteriormente, pesou-se cerca de 400 mg de PMDI e MDA nos tubos digestores e acrescentaram-se 8 mL de HNO₃ 65%. Devido à reação entre o PMDI e o ácido ser extremamente violenta e exotérmica, optou-se em adicionar lentamente 1 mL de HNO₃ de cada vez até atingir o volume estipulado de 8 mL. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Ao contrário, a amostra de MDA não demonstrou uma reação violenta e, assim, foi possível acrescentar diretamente 8 mL de HNO₃ no interior dos tubos digestores para posterior decomposição. Mesmo assim, os tubos contendo MDA foram deixados por 1 h em repouso. Após, os tubos foram aquecidos a 120 °C por 10 h. Após serem submetidas ao programa de aquecimento, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

3.7.1.2. Procedimento 2 - mistura de H₂SO₄ e HNO₃

As amostras foram previamente homogeneizadas conforme demonstrado no item 3.6 (*Materiais e Métodos*) e, posteriormente, pesou-se cerca de 400 mg de PMDI e MDA nos tubos digestores. Acrescentou-se, aos poucos, 2 mL de H₂SO₄ concentrado. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Logo após a adição dos primeiros volumes de ácido, observou-se a evolução de gases na amostra do PMDI e a formação de um sólido de coloração branca, o qual foi dissolvido lentamente após 20 min. Aparentemente, para o MDA não foi observada nenhuma alteração visual após a adição do H₂SO₄. Após o período de repouso, acrescentaram-se mais 6 mL de HNO₃ e as amostras foram submetidas a um etapa de aquecimento a 150 °C por 10 h. Após serem submetidas ao programa de aquecimento, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

3.7.2. Decomposição assistida por radiação micro-ondas

Além dos procedimentos utilizando por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto, também foram avaliados diferentes procedimentos de decomposição envolvendo sistema fechado com aquecimento por micro-ondas.

3.7.2.1. Procedimento 3 - mistura de HCl e HNO₃

Fez-se a decomposição das amostras de PMDI e MDA por via úmida. Como não há programa recomendado especificamente para a decomposição de poliuretanos, foi aplicado um programa sugerido pelo fabricante para “*Polyethylene Glycol*”.³

Inicialmente, as amostras foram previamente homogeneizadas (item 3.6, *Materiais e Métodos*) e em seguida, 200 mg de amostra foram pesados em um suporte de vidro (Figura 14). Posteriormente, o suporte contendo a amostra, foi inserido com auxílio de uma haste de vidro, no interior do frasco de quartzo. A seguir, foi feita a adição de 5 mL de HNO₃ e 1 mL de HCl. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Finalmente, os frascos de quartzo foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno para a decomposição. O programa de irradiação teve duração de 60 min, incluindo 20 min para o arrefecimento. Após serem submetidas ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 4, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 3.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	800	10	10
2	1400	10	10
3	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: 0,5 bar s⁻¹, temperatura máx.: 240 °C e pressão máx.: 60 bar

3.7.2.2. Procedimento 4 - somente HNO₃

As amostras foram previamente homogeneizadas (item 3.6, *Materiais e Métodos*) e posteriormente cerca de 200 mg de amostra foram pesados em um suporte de vidro e em seguida, o suporte contendo a amostra foi inserido com auxílio

³ Anton Paar GmbH, Multiwave 3000®, Microwave Sample Preparation System, Software version v1. 27-Synt, 2003

de uma haste de vidro, no interior do frasco de quartzo. Posteriormente, adicionou-se 6 mL de HNO_3 concentrado bidestilado. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Em seguida, os frascos de quartzo foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno para a decomposição. O programa de irradiação teve duração de 85 min, incluindo 20 min para o arrefecimento. A decomposição foi executada com pressão máxima de 80 atm e temperatura máxima de 280 °C. As amostras em branco foram preparadas com os mesmos reagentes e submetidas ao mesmo tratamento descrito anteriormente. Após serem submetidas ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 5, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 4.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	1400	25	40
2	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: $0,5 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

3.7.2.3. Procedimento 5 - mistura de H_2SO_4 e HNO_3

As amostras foram previamente homogeneizadas (item 3.6, *Materiais e Métodos*) e, posteriormente, cerca de 200 mg de amostra foram pesados em um suporte de vidro e em seguida, o suporte contendo a amostra foi inserido com auxílio de uma haste de vidro, no interior do frasco de quartzo. Após a adição de 1 mL de H_2SO_4 as amostras foram deixadas em repouso por 1 h. Posteriormente, adicionaram-se 5 mL de HNO_3 concentrado bidestilado. As amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Em seguida, os frascos de quartzo foram fechados, colocados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno para a decomposição. O programa de irradiação teve duração de 85 min, incluindo 20 min para o arrefecimento. A decomposição foi executada com pressão máxima de 80 atm e temperatura máxima de 280 °C. Os brancos foram preparadas com os mesmos reagentes e submetidas ao mesmo tratamento descrito anteriormente. Após

serem submetidas ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 6, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

Observou-se uma melhora visual na decomposição do PMDI e do MDA com esse procedimento. Desta forma, repetiu-se o procedimento anterior. Porém, apenas mudou-se a proporção da mistura ácida, acrescentaram-se 2 mL de H₂SO₄ e 4 mL de HNO₃. Após serem submetidas ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 6, as amostras foram avolumadas a 30 mL.

Tabela 6. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do PMDI e MDA de acordo com o procedimento 5.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	1400	25	40
2	0	-	20

Taxa de aumento de pressão: 0,5 bar s⁻¹, temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

3.8. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

As amostras foram previamente homogeneizadas conforme o item 3.6. Após a homogeneização, foram pesados 100 mg de amostra no interior de uma cápsula de policarbonato.

Um disco de papel filtro foi colocado na base do suporte e adicionou-se 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ ao papel. Em seguida, a cápsula de polipropileno foi colocada sobre o papel filtro umedecido com NH₄NO₃. Estudou-se o uso de HNO₃ diluído e concentrado como soluções absorvedoras. O volume escolhido de solução absorvedora (6 mL) corresponde ao volume mínimo recomendado pelo fabricante do forno para o tipo de frasco utilizado.

Com o auxílio de uma haste, introduziu-se o suporte com a amostra no interior do frasco de quartzo, o qual já continha a solução absorvedora. Fechou-se o frasco de quartzo com a tampa de PTFE e encaixaram-se os frascos no rotor para posterior pressurização do sistema com oxigênio por dois minutos. A pressão de trabalho adotada foi de 25 bar. A seguir, levou-se o rotor à cavidade do forno de microondas para submeter às amostras ao programa de combustão.

Na Tabela 7 são mostrados os programas utilizados. Após a combustão a pressão interna dos frascos era aliviada e os frascos de quartzo foram lavados com água para garantir a transferência quantitativa. Finalmente, a solução resultante foi aferida ao volume final de 30 mL em frascos de polipropileno.

Tabela 7. Programas de aquecimento utilizados no procedimento MIC para a decomposição do PMDI e MDA.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
Combustão	1400	1
Combustão + refluxo	1400	5
Resfriamento	0	20

Taxa de aumento de pressão: $0,5 \text{ bar s}^{-1}$, temperatura máx.: $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máx.: 70 bar .

A Figura 15 mostra as fotografias da amostra de PMDI preparada para o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas e via úmida empregando micro-ondas.

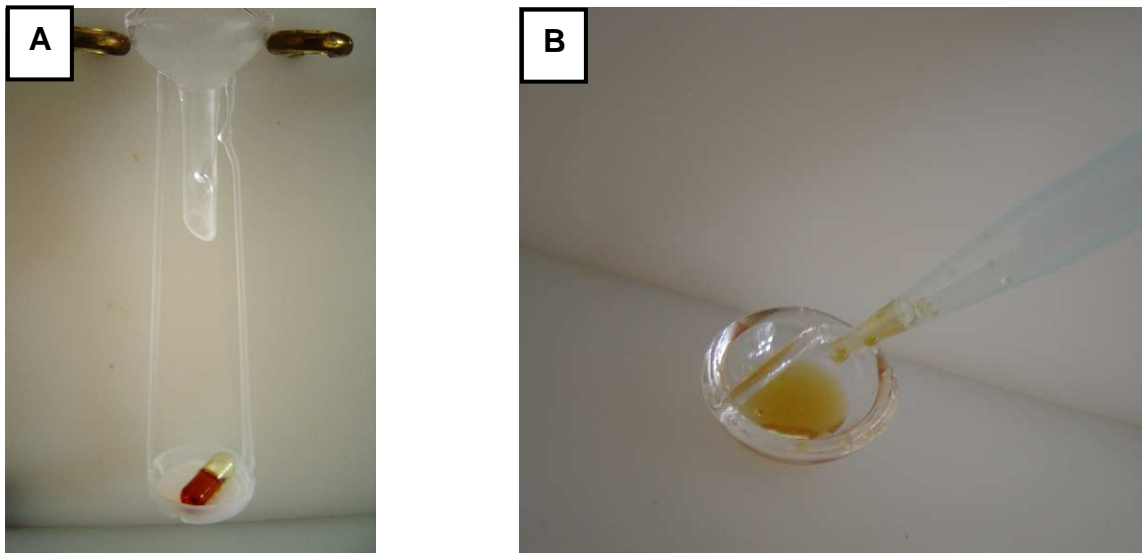


Figura 15. Fotografia da amostra de PMDI preparada para: (A) o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas e (B) via úmida empregando micro-ondas.

3.9. Determinação do teor de carbono residual

A determinação do teor de carbono orgânico residual (RCC) na solução foi feita em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e o procedimento foi executado conforme descrito por Gouveia *et al.*³⁹

As determinações foram efetuadas usando as linhas de emissão do carbono em 193,027 nm e 247,857 nm. As soluções de calibração foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico em água. Foi necessária a adição de ítrio como padrão interno a uma concentração de 1 mg L⁻¹ com a finalidade de minimizar interferências de transporte no momento da nebulização, principalmente, pela utilização de ácido sulfúrico em alguns procedimentos de decomposição.

3.10. Amostragem direta por GF AAS

Como alternativa para a determinação de metais em PMDI e MDA, optou-se em desenvolver um procedimento com amostragem direta por GF AAS.

3.10.1. Instrumentação e condições de operação

A determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em amostras de PMDI e MDA foi feita empregando-se um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite Analytik Jena (modelo AAS ZEE nit 60 equipado com atomizador de grafite aquecido transversalmente e efeito Zeeman como sistema de correção de fundo). Esse sistema de correção permite variar a intensidade do campo magnético de 0,05 T a 0,8 T. Utilizou-se um sistema manual de amostragem sólida (modelo SSA 6Z), tubos de grafite revestidos piroliticamente e plataformas de grafite especiais para amostras sólidas que foram usadas para a pesagem de PMDI e MDA. Os principais parâmetros de operação para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni estão resumidos na Tabela 8. Para a determinação de Cr, Mg, Mn e Ni não foi utilizado o campo magnético variável. Para Fe e Na utilizou-se o campo magnético variável

³⁹ Gouveia, S.T. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

(modo 3 campos dinâmico) de tal forma com que as leituras de sinal foram feitas com a força do campo magnético em 0 e 0,6 (campo magnético de baixa sensibilidade) e 0,8 T (campo magnético de alta sensibilidade).

Uma balança eletro mecânica (Sartorius M500P, Göttingen, Alemanha) integrada ao espectrômetro de absorção atômica foi utilizada. Esta balança possui resolução de 0,001 mg e tara máxima de 2 g.

Tabela 8. Parâmetros para a determinação de elementos traços em PMDI e MDA por DS-GF AAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada de cátodo (mA)	Largura de banda espectral (nm)	Intensidade do campo magnético (T)
Cr	357,9	6,0	0,8	0,8
Fe	248,3	3,5	0,5	0,6 - 0,8
Mg	285,2	5,0	0,8	0,8
Mn	279,5	7,0	0,2	0,8
Na	589,6	5,0	0,5	0,6 - 0,8
Ni	232,0	5,0	0,2	0,8

* modo 3 campos dinâmico

As condições experimentais foram determinadas com base nas curvas de pirólise e atomização de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni obtidos a partir das soluções aquosas e das amostras MDI-6 e MDA-4. A etapa de secagem para os elementos foi feita na temperatura de 120 °C durante 30 s, taxa de aquecimento de 5 °C s⁻¹ e vazão de Ar de 0,5 L min⁻¹. Fizeram-se duas etapas de pirólise para eliminar a matéria orgânica, com taxa de aquecimento de 20 °C s⁻¹ e vazão de Ar de 0,5 L min⁻¹. A taxa de aquecimento utilizada durante a atomização foi de 3000 °C e o tempo máximo de integração de no máximo 12 s. Os programas utilizados para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Programa de temperatura e tempo para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA por DS-GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Vazão de argônio (L min ⁻¹)
Secagem	120	5	30	0,5
Pirólise 1	400 a 800	20	40	0,5
Pirólise 2	800 a 1600	20	40	0,5
AZ	400 a 1600	0	6	0
Atomização	1800 a 2600*	3000	6 a 12	0
Limpeza	2600	3000	5	2

3.11. Calibração

As curvas de calibração, para todos os elementos investigados, foram construídas a partir de pipetagem manual de volumes crescentes de soluções de referência aquosas diretamente na plataforma, variando entre 2 e 20 µL. Para a determinação de Na nas amostras de PMDI e MDA, cerca de 40 mg de amostra de PMDI foram pesados e a amostra submetida a repetidos ciclos de aquecimento (omitindo a etapa de limpeza) para a purificação do material (absorbância integrada inferior a 0,002 s) e, posteriormente, as soluções de referência aquosas foram pipetadas manualmente sobre este resíduo. As curvas de calibração foram estabelecidas a partir dos sinais de absorbância integrada obtidos nestas condições.

Como o espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite ZEE nit 60 possui o recurso de correção de fundo por efeito Zeeman e campo magnético variável, que permite a diminuição da sensibilidade, há a possibilidade da construção de curvas analíticas com faixa linear mais estendida com relação aos sistemas convencionais.

3.12. Determinação de elementos traços em PMDI e MDA

As determinações de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni foram feitas nas amostras de PMDI e MDA mediante a pesagem de massas entre 0,2 a 20 mg diretamente na plataforma de grafite com o auxílio de um pipeta de êmbolo. Foram feitas pelo

menos cinco determinações para cada elemento utilizando massas de amostra com a absorbância integrada compreendida nos limites da curva analítica.

3.13. Determinação dos limites de detecção para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni por DS-GF AAS

Os limites de detecção foram calculados a partir dos valores de desvio padrão obtidos de dez determinações do branco. Durante a análise dos brancos (plataforma contendo somente o resíduo) repetiram-se as mesmas etapas utilizadas na determinação de elementos traços nas amostras de PMDI e MDA.

3.14. Comparação estatística dos resultados obtidos por DS-GF AAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição

Para comparação dos resultados obtidos por DS-GF AAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição utilizou-se análise de variância com fator único (nível de confiança de 95%). Aplicou-se ANOVA para os valores de cada um dos analitos. A Figura 16 mostra um fluxograma geral dos procedimentos avaliados neste trabalho.

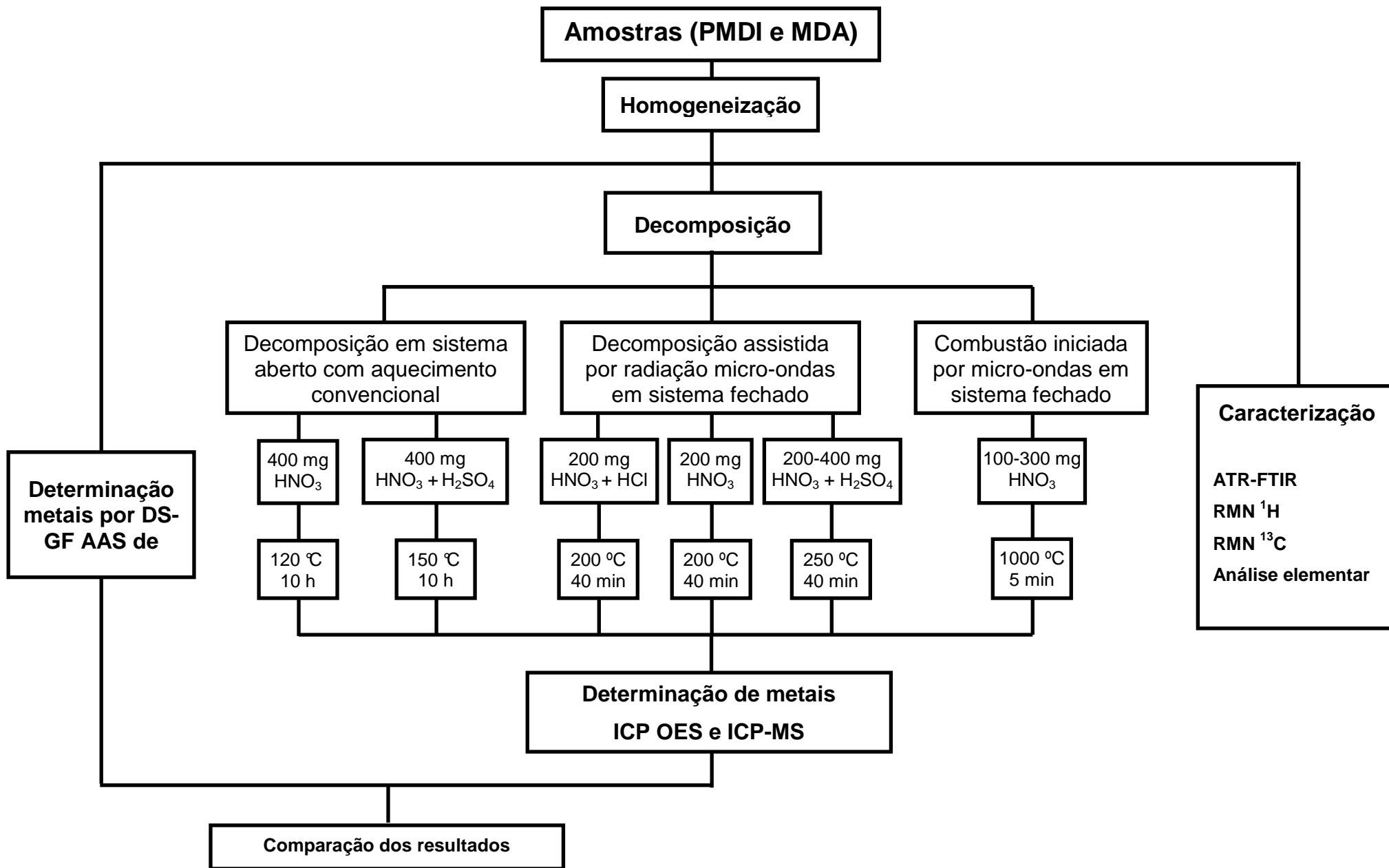


Figura 16. Fluxograma dos procedimentos empregados para a determinação de Cr, Fe, Mn, Mg, Na e Ni em PMDI e MDA.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo foi subdividido nos seguintes tópicos: inicialmente, foi feita a caracterização das amostras de PMDI e MDA. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos para a decomposição por via úmida em sistema aberto por aquecimento convencional, por aquecimento com micro-ondas e por combustão iniciada por micro-ondas, seguidos de determinação por ICP OES e ICP-MS. Em seguida, são apresentadas as curvas de pirólise e atomização para os elementos determinados por DS-GFAAS tanto nas amostras bem como nas soluções contendo o analito de interesse. Após, apresenta-se o estudo da influência da massa de amostra sobre os analitos e são mostrados os resultados obtidos por DS-GFAAS e as melhores condições para cada analito. Por fim, são apresentadas as principais características analíticas do procedimento de DS-GF AAS proposto e são discutidos os resultados obtidos e os limites de detecção das diferentes técnicas analíticas avaliadas.

4.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA

Para a caracterização das amostras, foi feita a análise elementar para a determinação (CHN), espectrometria de infravermelho, com a finalidade de caracterizar e identificar os constituintes principais, além da ressonância magnética nuclear.

4.1.1. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por análise elementar

Os resultados da análise elementar para as duas amostras utilizadas neste trabalho são mostrados na Tabela 10. Observa-se que para o PMDI, o somatório da constituição de (CHN) é de, aproximadamente, 89%. Os 11% restantes representam,

provavelmente, a quantidade de oxigênio na composição da amostra. Ao contrário do PMDI, o somatório da constituição de C, H, N é de 100%.

Os teores de carbono encontrados nas amostras, através da análise elementar foram utilizados, posteriormente, na correlação entre a massa de amostra e a massa de carbono na etapa de determinação de carbono residual. Cabe ressaltar, que os resultados obtidos estão de acordo com os relatos para este tipo de amostra.^{101,63}

Tabela 10. Constituição elementar (CHN) para as de PMDI e MDA (valores em %).

Amostra	C	H	N	Total
PMDI	73,36	4,33	11,39	89,08
MDA	79,20	7,01	14,01	100,22

4.1.2. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por infravermelho

As análises por espectroscopia de infravermelho foram utilizadas como ferramentas para identificação das principais bandas de absorção dos grupos funcionais presentes nas amostras de PMDI e MDA. O espectro da amostra PMDI apresenta bandas características da molécula como na região de 810 cm^{-1} em que corresponde a deformação angular da ligação C-H do anel aromático, em 1520 cm^{-1} que refere-se a deformação axial da ligação C=C do anel e a banda característica em 2241 cm^{-1} que corresponde a deformação axial da dupla ligação acumulada R-N=C=O conforme demonstrado na Figura 17.

¹⁰¹ Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, 2005, pp. 17 -35.

⁶³ Lee, S. T.; Ramesh, N. S. Polymeric foams: mechanisms and materials, 2004, pp. 255-258.

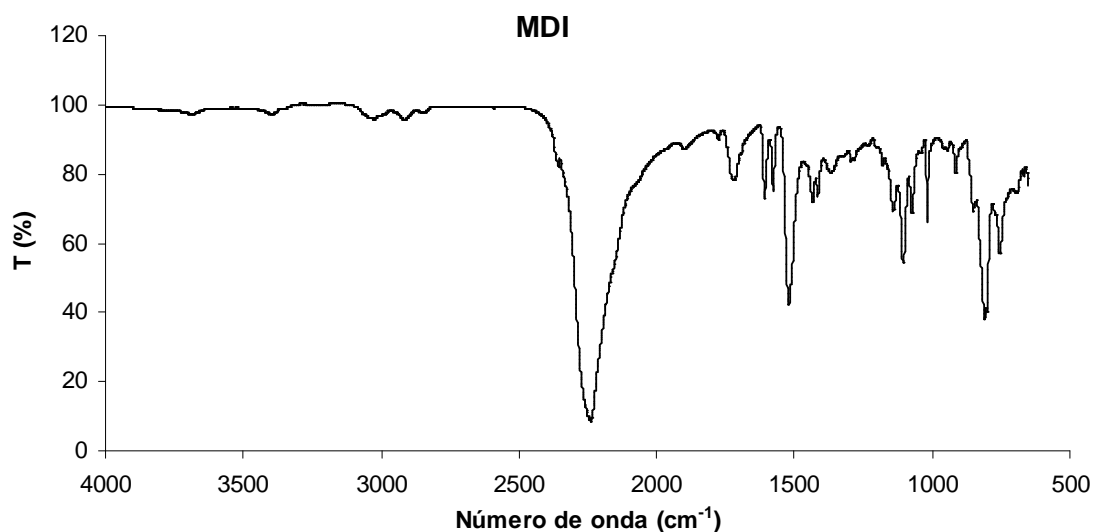


Figura 17. Espectro de infravermelho apresentando os principais estiramentos do PMDI.

A Figura 18 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de MDA. Observa-se em 810 e 1520 cm^{-1} os sinais referentes à deformação angular da ligação C-H e o estiramento da ligação C=C do anel aromático, respectivamente. As bandas de 3336 e 3413 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico da amina primária aromática. Cabe salientar que todos os grupos funcionais que apresentaram absorção nas regiões acima citadas, estão presentes na estrutura molecular do composto MDA.

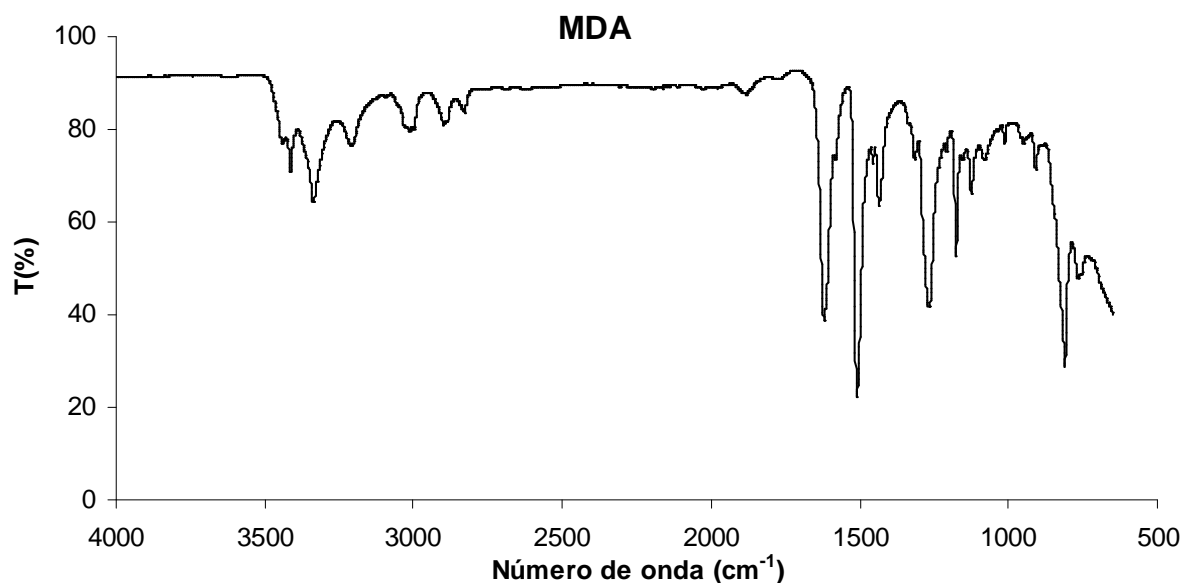


Figura 18. Espectro de infravermelho apresentando os principais estiramentos do MDA.

4.1.3. Caracterização das amostras de PMDI e MDA por RMN

Para auxiliar na caracterização das amostras de PMDI e MDA foram feitos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -¹H) e carbono (RMN -¹³C) unidimensionais.

A Figura 19A mostra o espectro de carbono do PMDI onde verifica-se em δ 40,35 ppm um sinal que foi atribuído ao grupo CH₂. Entre δ 110-150 ppm observam-se os sinais que foram atribuídos aos carbonos aromáticos e ao carbono da função isocianato. Observou-se, também, a presença de sinais de menor intensidade o que evidencia a presença de, no mínimo, um outro isômero no polímero. Na Figura 19B, pode-se observar a expansão δ 120-141 ppm do espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN-¹³C, CDCl₃/TMS) do PMDI.

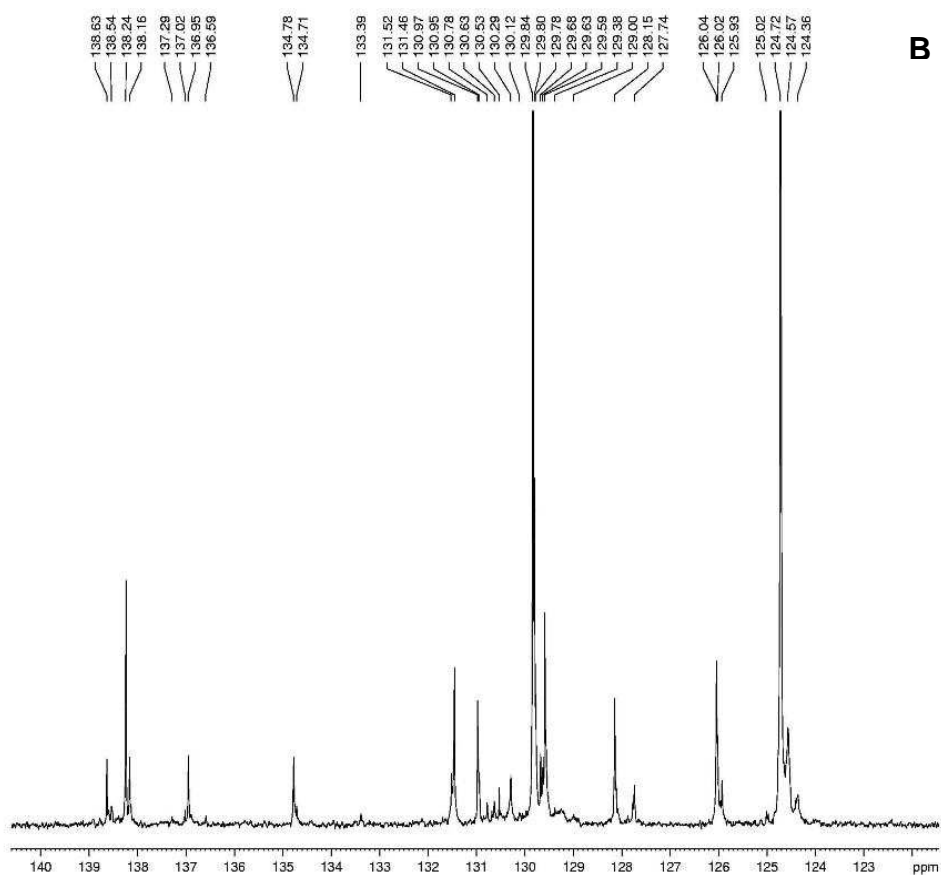
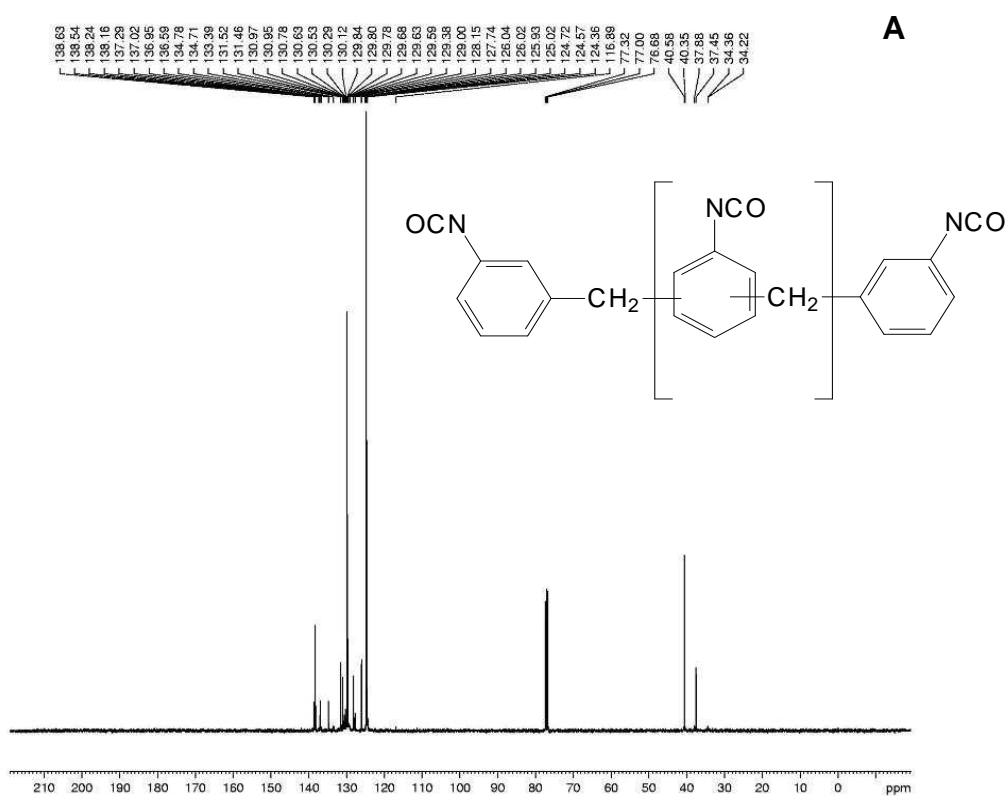


Figura 19. A) Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C , CDCl_3/TMS) do PMDI. B) Expansão δ 120-141 ppm do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do PMDI.

A Figura 20A mostra o espectro de carbono do MDA onde se verifica em δ 40,35 ppm um sinal que foi atribuído ao CH_2 . Entre δ 110-150 ppm observam-se os sinais que foram atribuídos aos carbonos aromáticos. Também foi verificado a presença de sinais de menor intensidade o que, provavelmente, evidencia a presença de mais isômero no polímero. Na Figura 20B, pode-se observar a expansão δ 110-148 ppm do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do MDA.

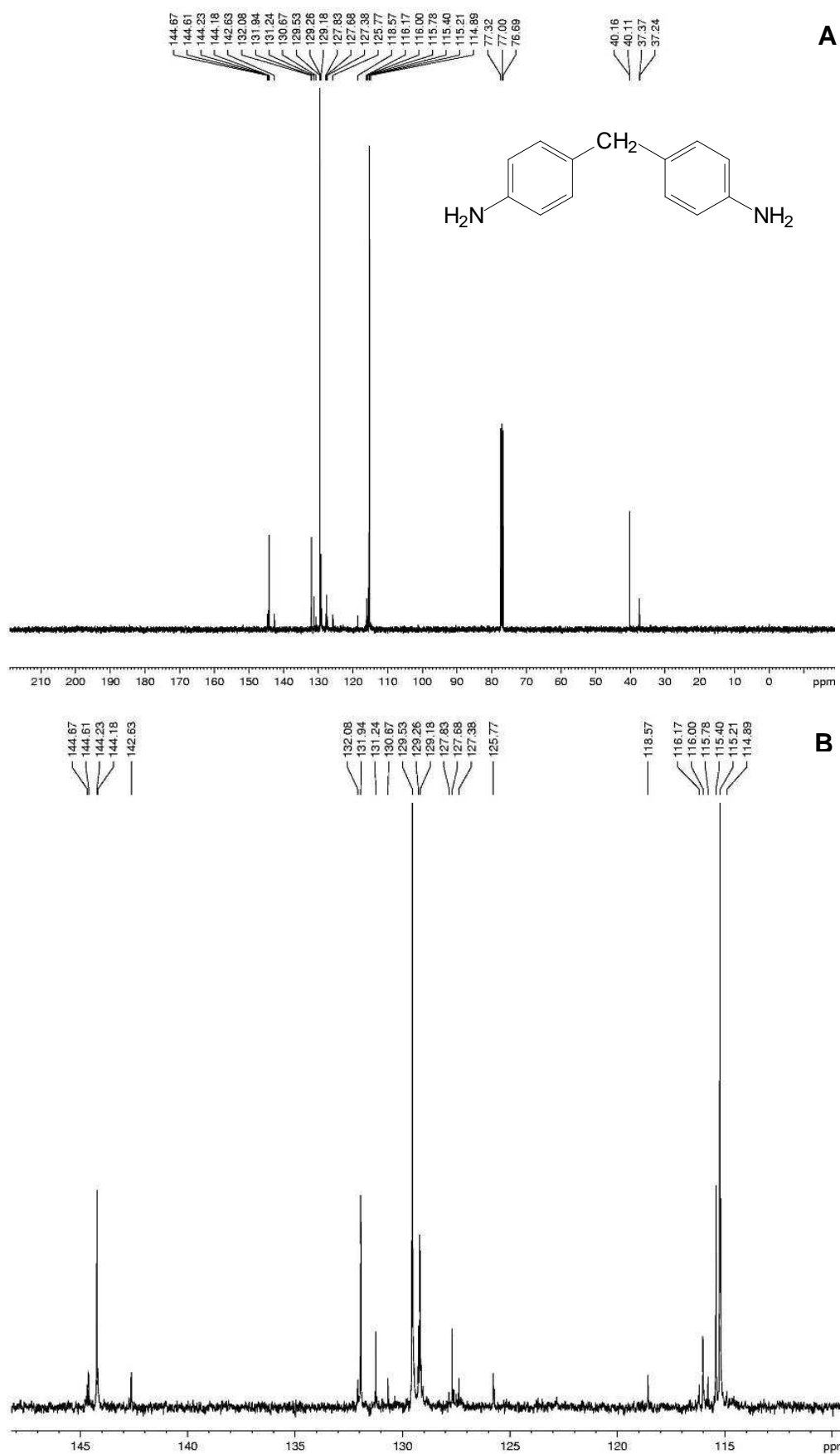


Figura 20. A) Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do MDA. B) Expansão δ 110-148 ppm do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C , CDCl_3/TMS) do MDA.

A Figura 21 mostra o espectro de RMN ^1H do PMDI. Entre δ 3,8 - 3,7 e δ 6,8 - 7,2 ppm pode-se verificar sinais de hidrogênio que foram atribuídos ao CH_2 e aos hidrogênios aromáticos, respectivamente.

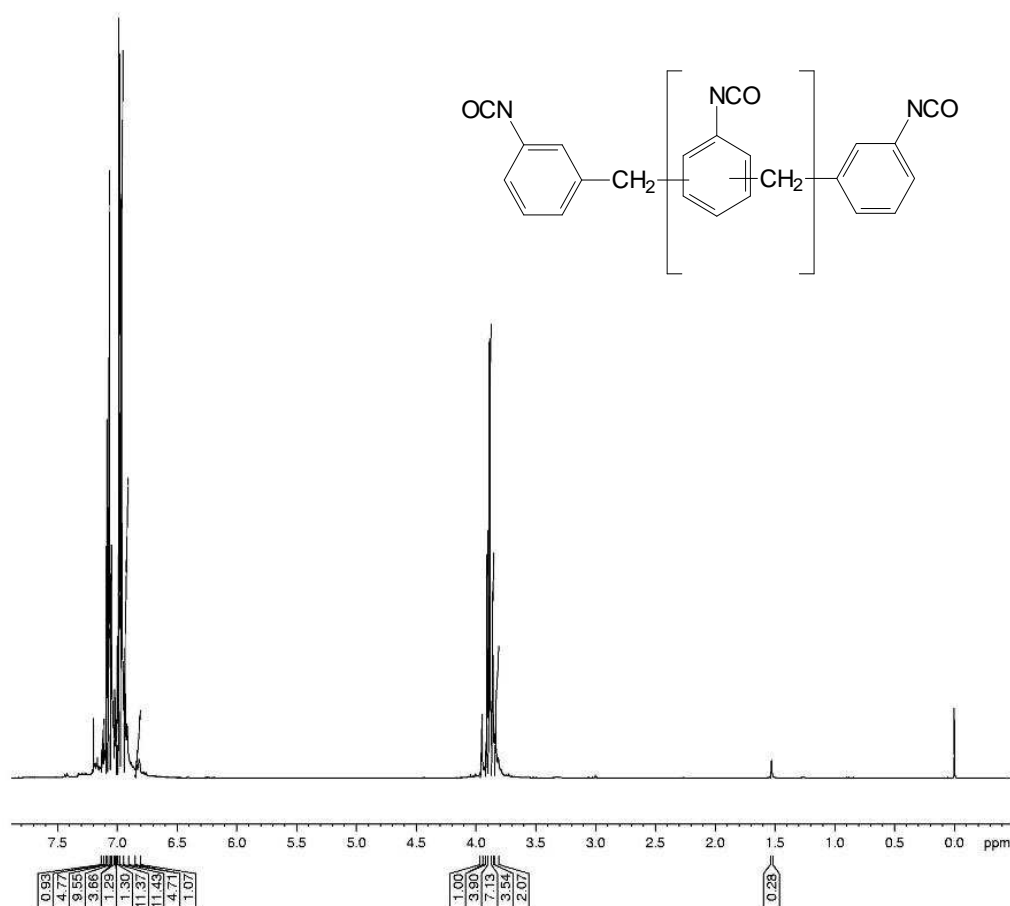


Figura 21. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN- ^1H , CDCl_3/TMS) do PMDI.

A Figura 22 mostra o espectro de RMN ^1H do MDA. Entre δ 3,30-3,6 observa-se um sinal alargado correspondente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio. Entre δ 3,70-3,80 ppm e δ 6,45-7,10 pode-se verificar os sinais correspondentes ao hidrogênio que foram atribuídos, respectivamente ao CH_2 e aos hidrogênios aromáticos do MDA.

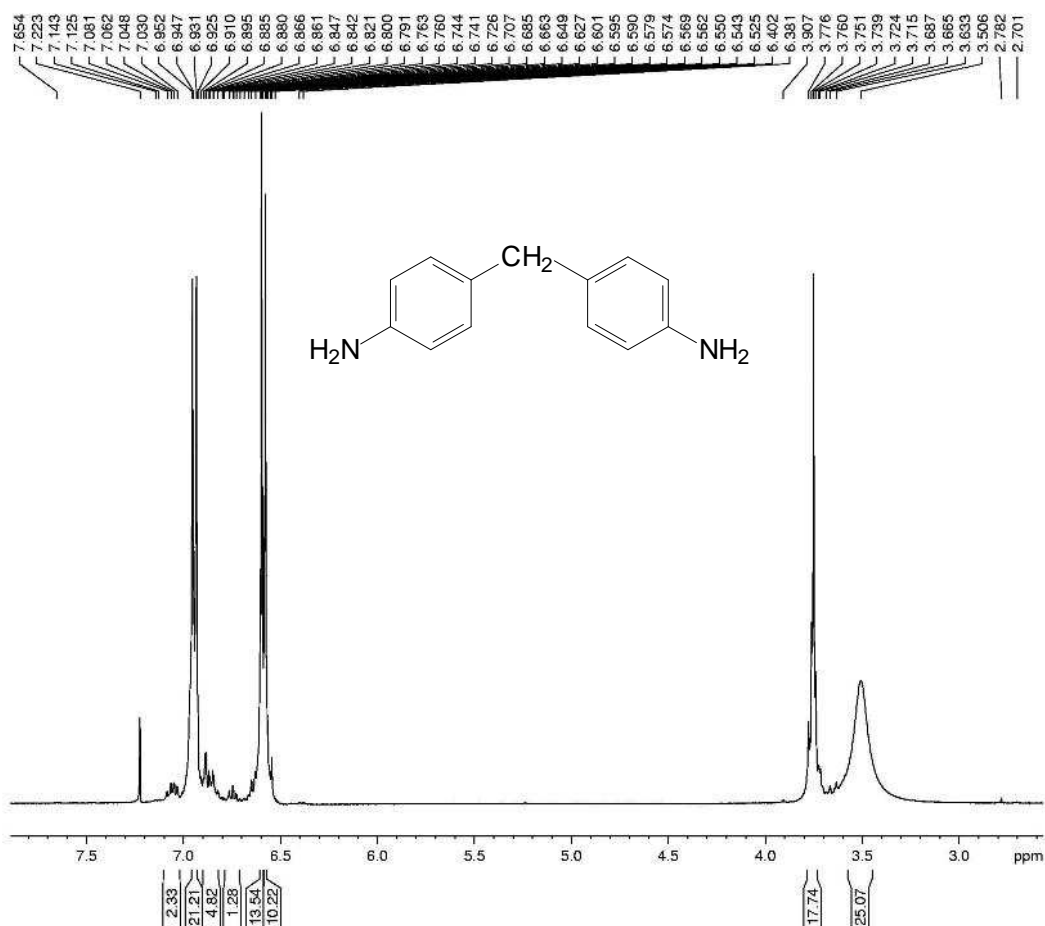


Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN- ^1H , CDCl_3/TMS) do MDA.

Cabe ressaltar que os espectros das Figuras 21 e 22 apresentam integrações não proporcionais, o que pode ser atribuído à presença de impurezas e de isômeros minoritários. Para fazer uma melhor atribuição dos sinais nas respectivas moléculas outras técnicas de ressonância magnética nuclear deveriam ser realizadas, porém não é o objetivo principal deste trabalho.

4.2. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de decomposição aberto por aquecimento convencional

Inicialmente, fez-se a decomposição do PMDI e do MDA somente com HNO_3 , conforme descrito no item 3.7.1.1 (*Materiais e Métodos*). De acordo com a Figura 23, observa-se que a decomposição do PMDI foi incompleta após 12 h a 120 $^\circ\text{C}$. Isso pode ser observado após a adição de água Figura 23B, onde se verificou a

formação de um precipitado de coloração amarelada. Provavelmente, o precipitado é uma mistura de uréia, alofanato e biureto (vide item 2.1.2, *Revisão Bibliográfica*). Da mesma forma, o MDA também apresentou a formação de partículas amareladas após a adição de água.

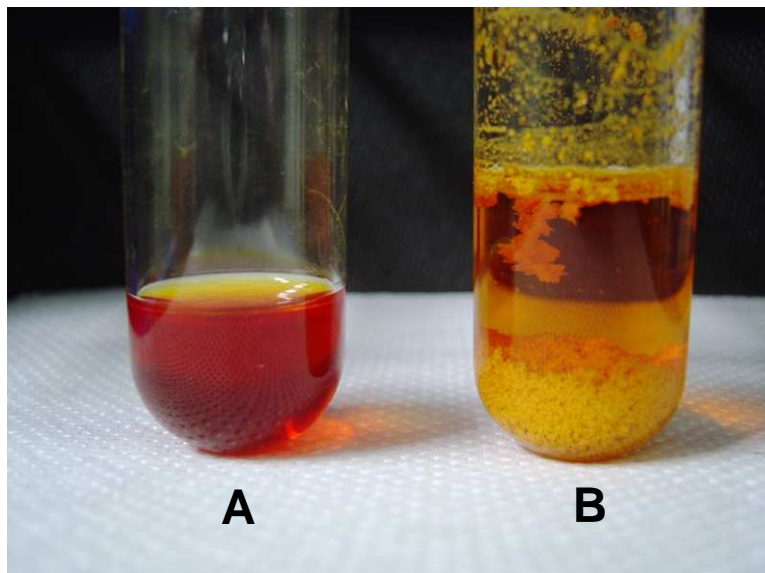


Figura 23. A) Solução obtida após decomposição de 250 mg de PMDI com HNO_3 concentrado em sistema aberto por aquecimento convencional por doze horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$. B) após a adição de H_2O .

Em seguida, tentou-se decompor as amostras com ácido sulfúrico (item 3.7.1.2, *Materiais e Métodos*). De acordo com a Figura 24A, observa-se que o PMDI, após 12 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$, apresentou partículas em suspensão. Com a adição de água, verificou-se o aumento de partículas em suspensão (Figura 24B). Isso foi devido, provavelmente, à reação com os isocianatos não decompostos (item 2.1.2, *Revisão Bibliográfica*). Da mesma forma, o MDA também demonstrou a formação de partículas insolúveis após a adição de água. É importante ressaltar que, mesmo com a utilização de massas entre 200 e 300 mg, não foi possível decompor as amostras por via úmida com o sistema de decomposição aberto com aquecimento convencional.

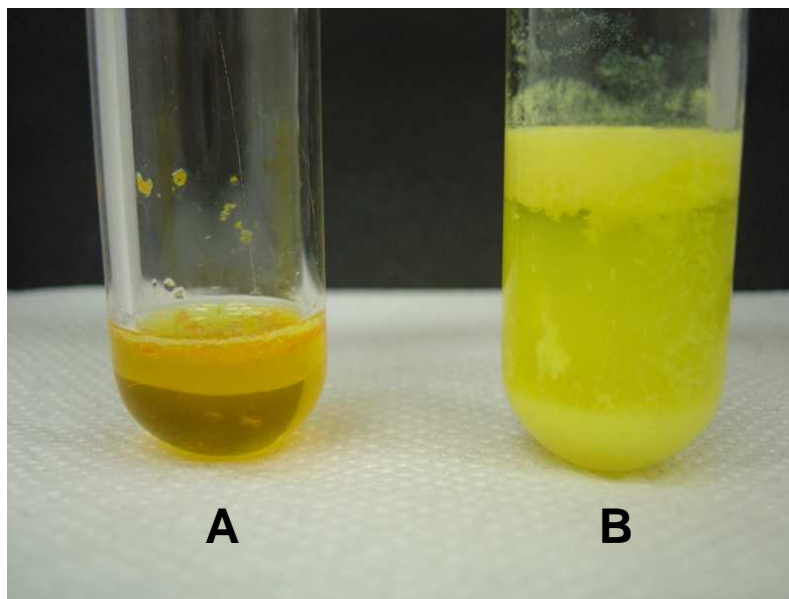
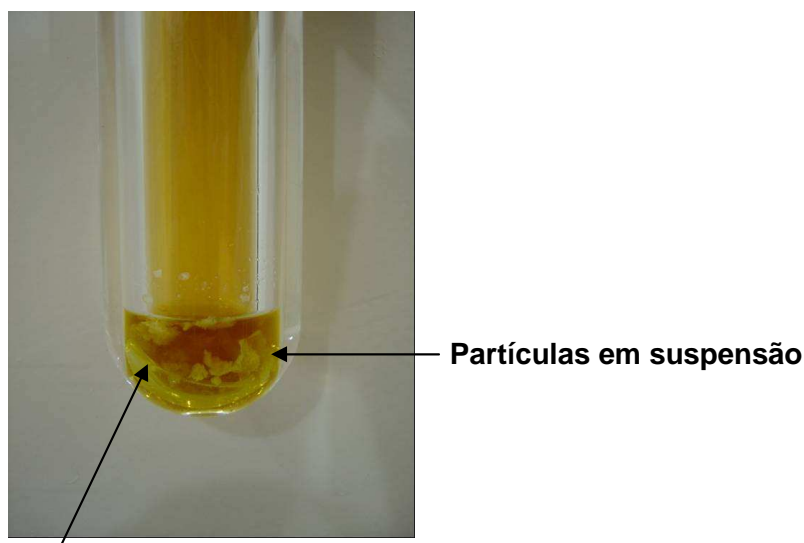


Figura 24. A) Solução obtida após decomposição de 250 mg de PMDI com HNO_3 e H_2SO_4 concentrados em sistema aberto por aquecimento convencional por doze horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$; B) após a adição de H_2O .

4.3. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de decomposição fechado com aquecimento por micro-ondas

Após as tentativas com a utilização do sistema aberto por aquecimento convencional, fez-se a decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema fechado com aquecimento por micro-ondas. Primeiramente, utilizou-se a mistura ácida de HNO_3 e HCl e o procedimento dado pelo fabricante (item 3.7.2.1, *Materiais e Métodos*). Verificou-se que, após o programa de aquecimento, o PMDI não foi completamente decomposto, apresentando partículas em suspensão na solução final (Figura 25).



Suporte de vidro

Figura 25. Solução obtida após decomposição de 200 mg de PMDI com HNO_3 e HCl concentrados em sistema fechado com aquecimento por micro-ondas por 40 min, temperatura e pressão máxima de 240 °C e 60 bar, respectivamente.

Cabe ressaltar que para o MDA, também foram observadas partículas em suspensão após o programa de aquecimento. Com o objetivo de propor uma comparação dos resultados obtidos com DS-GF AAS, após a tentativa de decomposição das amostras utilizando o programa de aquecimento foi otimizado um procedimento de decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por micro-ondas.

Inicialmente, fez-se a tentativa de decomposição de 200 mg de PMDI e MDA somente com HNO_3 utilizando uma rampa lenta de aquecimento devido à reatividade das amostras com ácidos. Observou-se que o sistema alcançou temperaturas entre 180 e 200 °C após atingir a pressão máxima de 80 bar. Após o programa de aquecimento (item 3.7.2.2, *Materiais e Métodos*), as amostras de PMDI e MDA foram retiradas do sistema de decomposição. Aparentemente, a decomposição foi completa, porém, após a aferição do volume com água, observou-se a formação de partículas em suspensão (Figura 26A e B). Da mesma forma, tentou-se a decomposição de 200 mg de PMDI e MDA com a utilização de uma mistura ácida de HNO_3 e H_2SO_4 , (item 3.7.2.3, *Materiais e Métodos*). Observou-se que as temperaturas atingidas durante a etapa de decomposição até alcançar a pressão

máxima permitida foram maiores que as do procedimento anterior (em torno de 200 a 220 °C). Conforme a Figura 26C e 26D, observou-se uma melhora visual aparente na decomposição das matérias-primas para a produção de poliuretanos. Cabe ressaltar, que a presença do material particulado foi durante a aferição do digerido com água após a etapa de decomposição.

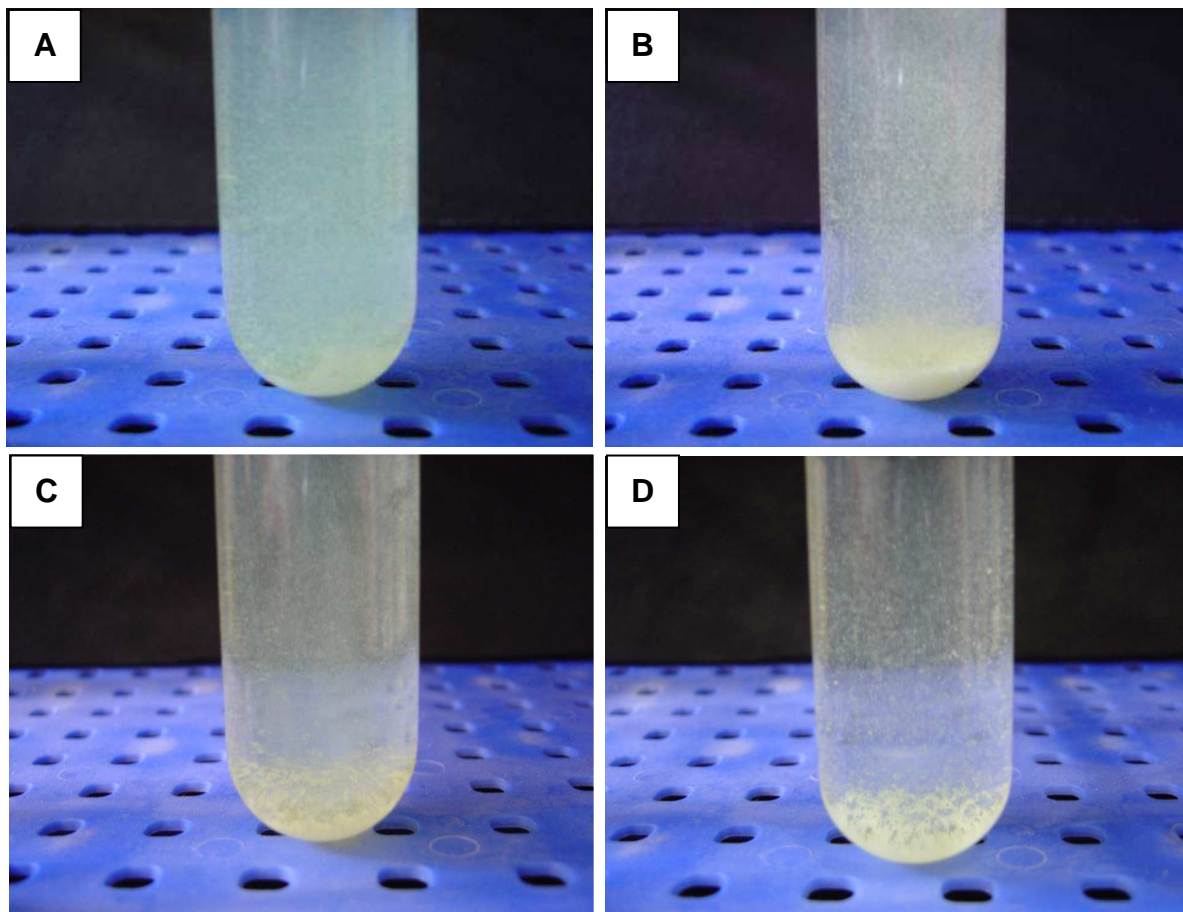


Figura 26. Decomposição em sistema fechado utilizando micro-ondas: A) PMDI + 6 ml HNO₃; B) MDA + 6 ml HNO₃, C) PMDI + 5 ml HNO₃ + 1 ml H₂SO₄; D) MDA + 5 ml HNO₃ + 1 ml H₂SO₄. Programa empregado: Potência: 1400 W; Rampa: 25 min; Taxa máxima de aumento de pressão: 0,5 bar s⁻¹; Tempo: 40 min; Pressão: 80 bar; Massa de amostra: 200 mg.

Devido uma melhora visual aparente na decomposição do PMDI e MDA, optou-se em acrescentar uma maior quantidade de H₂SO₄, conforme descrito no 3.7.2.3 (*Materiais e Métodos*). Aproximadamente 200 mg de PMDI e MDA foram submetidos ao programa de temperatura proposto e observou-se que as

temperaturas máximas atingidas foram em torno de 220 a 250 °C. Após a aferição dos digeridos com água, não foi observado a formação de partículas suspensas.

Após esse estudo, fixou-se a proporção de HNO_3 e H_2SO_4 e tentou-se decompor uma maior quantidade de massa, assim, para o PMDI e o MDA, foi possível decompor massas de até 400 e 300 mg, respectivamente. Conforme a Figura 27 é possível visualizar o resultado das decomposições das máximas massas bem como o resultado da decomposição de massas acima dos limites estudados.

Cabe ressaltar, que o limite de temperatura do sistema de decomposição está relacionado com a pressão máxima de operação.⁵⁰ Como uma massa relativamente elevada de amostra foi utilizada no procedimento, ocorre um aumento brusco da pressão e a radiação microondas é interrompida como medida de segurança. Dessa forma, massas de PMDI e MDA acima de 400 e 300 mg, respectivamente, não foram decompostas porque o sistema não atingiu temperaturas superiores a 220 °C.

Quanto ao tempo de aquecimento (40 min) empregado no sistema fechado com aquecimento por micro-ondas, é importante destacar que a decomposição foi parcial em tempos inferiores, tanto para o PMDI quanto para o MDA.

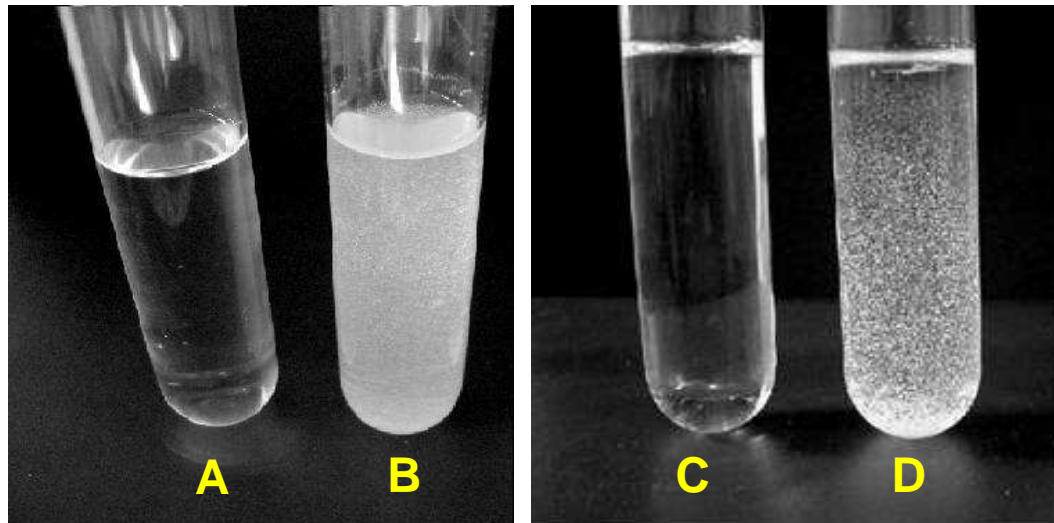


Figura 27. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas: A) MDI 400 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; B) MDI 500 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; D) MDA 300 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; E) MDA 400 mg + 4 ml HNO_3 + 2 ml H_2SO_4 ; Programa empregado: Potência: 1400 W; Rampa: 25 min; Taxa: 0,5 bar s^{-1} ; Tempo: 40 min; Pressão: 80 bar.

⁵⁰ Kingston, H. M. S. and Haswell, S. J. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications, 1997, pp. 55-222, 401-422.

Após a avaliação dos aspectos da digestão, como mistura ácida utilizada e massa de amostra, avaliou-se a eficiência do procedimento através do ensaio de recuperação para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni, desta forma, uma solução de concentração conhecida para todos os elementos foi adicionada sobre a amostra, anteriormente, ao instante da introdução no suporte de quartzo utilizado no sistema de digestão por micro-ondas (Figura 15B, *Materiais e Métodos*). Para esse estudo, foi escolhido utilizar uma massa de 400 mg de PMDI e 300 mg de MDA, enquanto a mistura ácida para a decomposição dessas amostras foi de 2 mL de H₂SO₄ e 4 mL HNO₃. As recuperações obtidas, para as diferentes soluções absorvedoras empregadas para as amostras de PMDI e MDA estão mostradas na Figura 28.

Conforme os resultados, recuperações quantitativas foram obtidas para todos os elementos, em ambas as amostras, quando HNO₃ e H₂SO₄ concentrado são utilizados para a decomposição por via úmida utilizando micro-ondas.

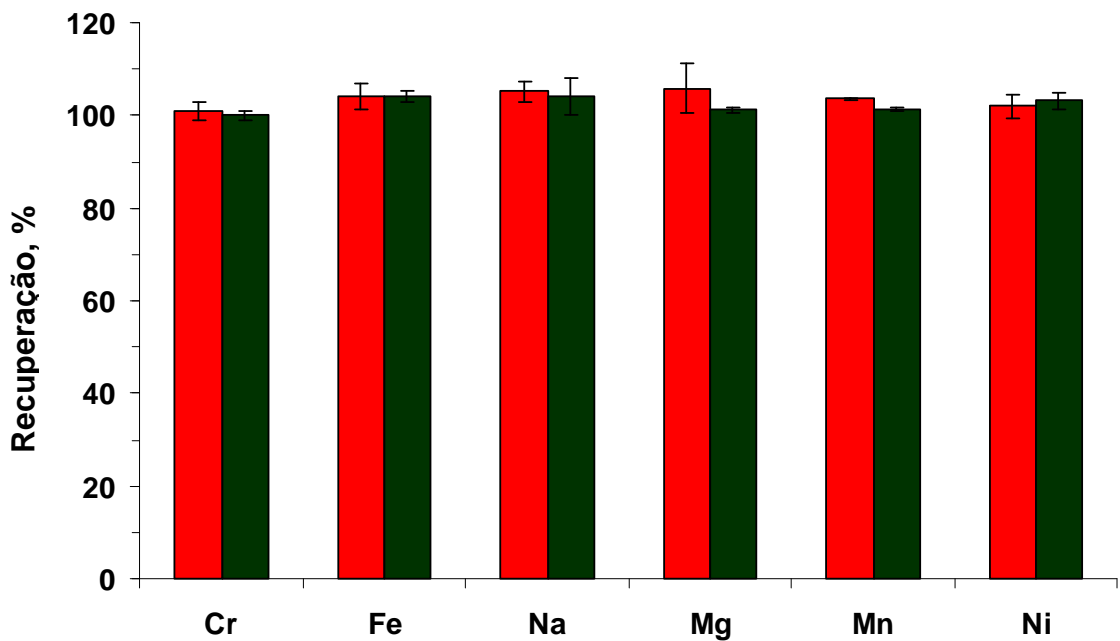


Figura 28. Recuperações obtidas pelo procedimento de decomposição por via úmida utilizando micro-ondas com uma mistura ácida de 2 mL de H₂SO₄ e 4 mL HNO₃. ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.

4.4. Decomposição das amostras de PMDI e MDA pelo sistema de combustão iniciada por micro-ondas

Com a finalidade de se verificar a possível contaminação com o papel e as cápsulas utilizados no procedimento de combustão iniciada por microondas.

4.4.1. Contaminação do papel e cápsula de policarbonato utilizados no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas

Para verificar a possível contaminação, fez-se a decomposição do papel e da cápsula para a posterior determinação de metais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). De acordo com as concentrações determinadas apresentadas na Tabela 11, optou-se por descontaminar o papel e a cápsula, previamente ao uso na combustão.

Tabela 11. Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos contaminantes presentes no papel e na cápsula empregados no procedimento de combustão iniciada por microondas (n=3).

Elemento	Concentração $\mu\text{g g}^{-1}$			
	Papel		Cápsula	
	Normal	descontaminado	normal	descontaminada
Cr	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	$5,4 \pm 0,4$	< 0,4	$1,6 \pm 0,2$	< 0,4
Mn	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Mg	$8,9 \pm 1,0$	< 0,2	$0,4 \pm 0,08$	$0,4 \pm 0,09$
Na	$50,1 \pm 8,2$	$13,3 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,4$
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

4.4.2. Volume do iniciador de combustão

Neste trabalho não foi feita uma avaliação referente à variação do volume do iniciador de combustão (NH_4NO_3 6 mol L^{-1}), mas utilizou-se o volume otimizado

através de trabalhos anteriores por Barin,⁵ Mesko⁶⁹ e Moraes⁷². Nestes procedimentos os autores usaram um volume de 50 μL . Sabe-se que um maior volume de iniciador não é recomendado, pois poderá dificultar a combustão e se for empregada uma menor quantidade de iniciador, poderá ocorrer a queima incompleta da amostra. Assim, com base nos dados descritos anteriormente o volume do iniciador de combustão usado foi de 50 μL .

4.4.3. Determinação das pressões máximas atingidas durante o processo de combustão para diferentes massas de amostra

Com o objetivo de avaliar o comportamento do processo de combustão, primeiramente foram avaliadas as pressões máximas atingidas. Para isso, empregaram-se diferentes massas de amostra de PMDI e MDA, mantendo-se fixa a pressão inicial de oxigênio.

De acordo com os testes iniciais, observou-se que tanto o PMDI quanto o MDA demonstraram queimas incompletas com a utilização de apenas 100 mg de amostra em um ambiente de 20 bar de pressão de oxigênio. Mesmo tendo aumentado a pressão para 25 bar, o resultado do procedimento de combustão foram irreprodutíveis, ou seja, a queima foi incompleta no mínimo 50% das replicatas. Isso foi devido, provavelmente, pela falta de energia para completar a combustão das amostras. Desta forma, acrescentou-se mais um papel como auxiliar da combustão. Após a adição de dois papéis como auxiliar de combustão, observou-se que as amostras obtiveram uma queima completa.

Assim, para os estudos iniciais de diferentes massas de PMDI e MDA, inicialmente, fixou-se a pressão inicial de oxigênio em 20 bar e variou-se a massa de amostra entre 100 e 300 mg com a utilização de dois papéis na queima. Monitorou-se a pressão máxima do sistema e a variação de pressão alcançada. Esses resultados são importantes porque permitem saber a máxima quantidade de massa

⁵ Barin, J.S. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003.

⁶⁹ Mesko, M. F. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.

⁷² Moraes, D. P. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2006.

que poderá ser utilizada durante o processo de combustão sem atingir uma pressão elevada. Os resultados obtidos para o PMDI e o MDA estão mostrados na Figura 29.

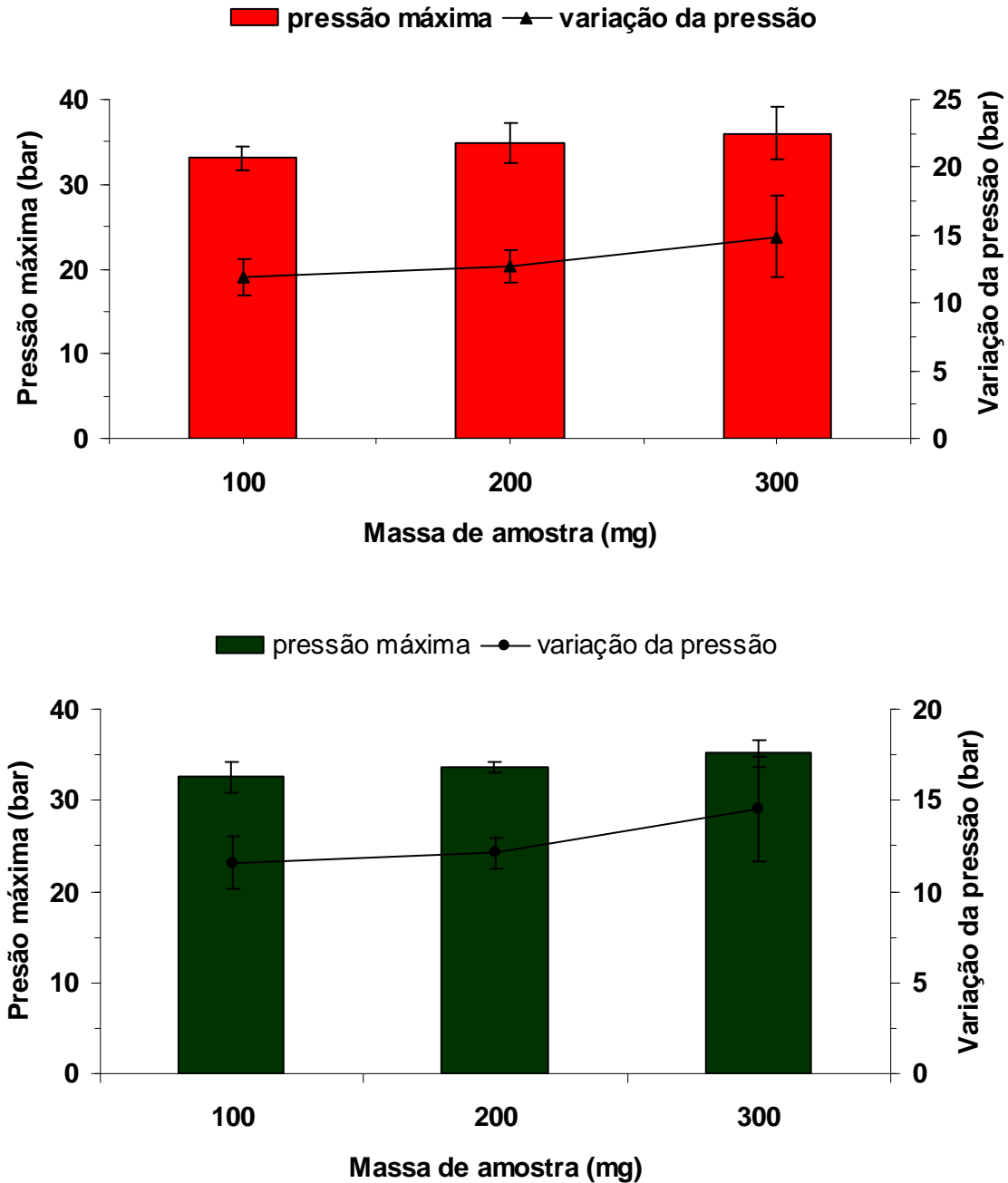


Figura 29. Pressão máxima e variação de pressão máxima atingidas durante a decomposição por MIC com pressão inicial de 20 bar em função da massa de: ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

De acordo com a Figura 29, pode-se verificar que mesmo utilizando-se massas de amostra de até 300 mg, a pressão máxima atingida não se aproxima da pressão máxima de operação do instrumento (80 bar). Cabe ressaltar, que com o aumento da massa de amostra, ocorre um pequeno aumento na variação da pressão, o que pode ser verificado principalmente entre as massas entre 200 e 300 mg. Tanto para o PMDI quanto para o MDA, não foi possível decompor massas de amostra de 300 mg em um ambiente de 20 bar de pressão.

Em seguida, o próximo estudo foi feito para avaliar a influência da pressão inicial de oxigênio sobre a pressão máxima atingida durante a combustão para as amostras de PMDI e MDA. Para isso, manteve-se fixa a massa de amostra em 200 mg e variou-se a pressão inicial do sistema. Os resultados obtidos estão na Figura 30.

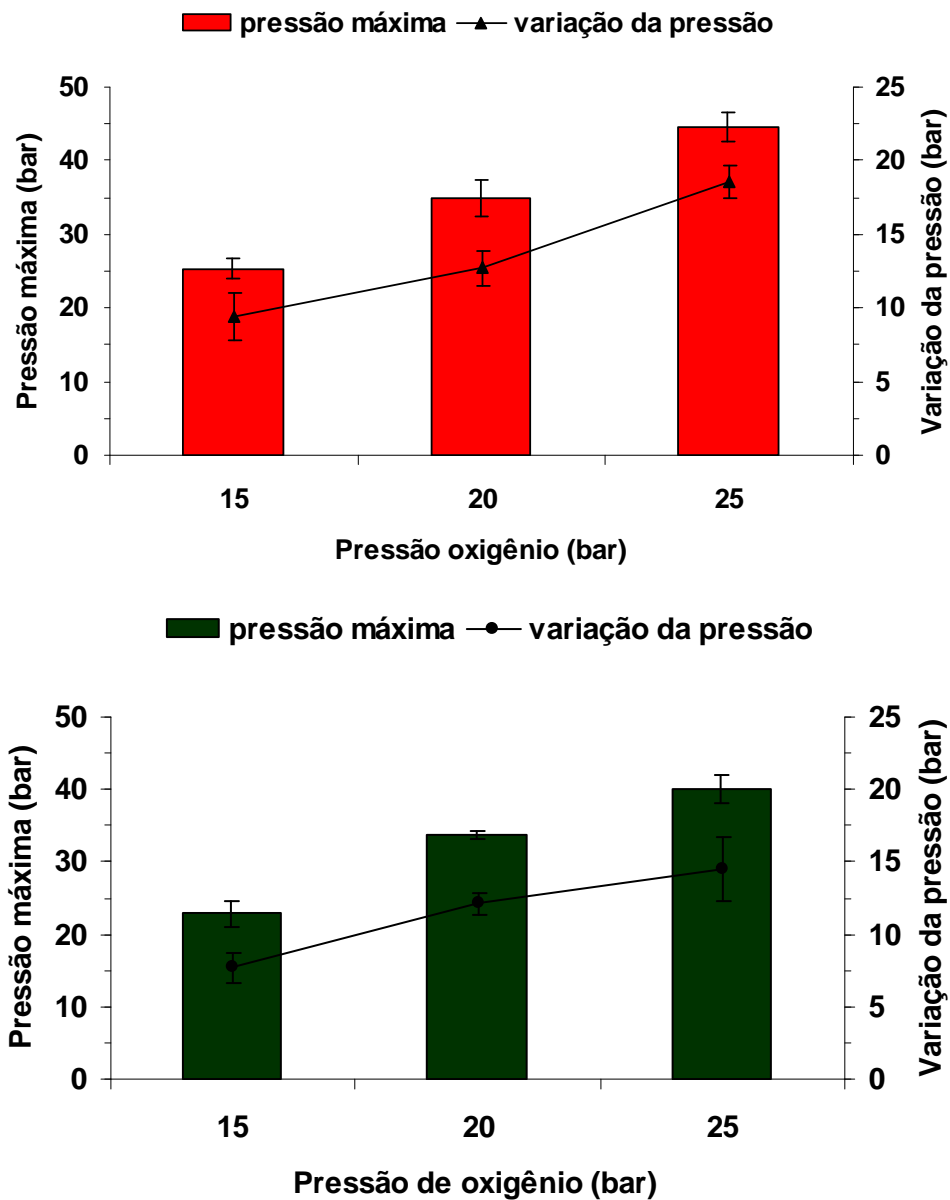


Figura 30. Pressão máxima e variação de pressão máxima atingidas durante a decomposição por MIC para 200 mg de amostra em diferentes pressões iniciais de oxigênio: ■ PMDI e ■ MDA. Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

De acordo com os resultados obtidos observou-se que, com o aumento da pressão inicial também há um aumento da pressão máxima atingida. É importante salientar que para uma pressão inicial de 15 bar, as amostras apresentaram uma combustão incompleta, tanto para o PMDI quanto para o MDA. No entanto, para uma pressão inicial de 20 e 25 bar, 200 mg de PMDI e MDA a combustão foi completa.

Após a verificação do incremento de pressão e a pressão máxima atingida para as amostras estudadas, tentou-se decompor 300 mg de PMDI e MDA com a utilização de uma pressão inicial de 25 bar. Os resultados mostraram que, somente para a amostra de MDA, a combustão foi completa, enquanto para o PMDI, mesmo com esse acréscimo inicial de oxigênio, a combustão foi incompleta.

Portanto, para o PMDI pode-se utilizar, no máximo, 200 mg de amostra em uma pressão de 20 bar, enquanto para o MDA, foi possível queimar 300 mg com uma pressão de 25 bar. Ambos os procedimentos foram possíveis com a utilização de 2 papéis como auxiliar de combustão.

4.4.4. Estudo das soluções absorvedoras para a absorção de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni após a combustão iniciada por micro-ondas

Após a avaliação dos aspectos da combustão, como massa de amostra, pressão inicial e pressão máxima atingida no sistema, avaliou-se a influência da solução absorvedora mais adequada para absorção de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni. Neste caso, optou-se por se avaliar a influência das concentrações de HNO_3 1, 4, 7 e 14 mol L^{-1} . Para se avaliar a eficiência do sistema de combustão foi feito o ensaio de recuperação para estes elementos. Desta forma, uma solução de concentração conhecida para todos os elementos foi adicionada sobre a amostra no interior da cápsula, anteriormente, ao instante do fechamento do corpo pela tampa.

Para esse estudo, optou-se por utilizar uma massa de 200 mg de PMDI e 300 mg de MDA, tendo uma pressão inicial de oxigênio de 20 e 25 bar, respectivamente. As recuperações obtidas, para as diferentes soluções absorvedoras empregadas para as amostras de PMDI e MDA estão mostradas nas Figuras 31A e 31B, respectivamente. Conforme os resultados, recuperações quantitativas foram obtidas para todos os elementos, em ambas as amostras, quando HNO_3 concentrado ou 7 mol L^{-1} são utilizados como soluções absorvedoras para a combustão iniciada por microondas com uma etapa adicional de refluxo com 5 min. Observou-se que as soluções absorvedoras mais diluídas (1 e 4 mol L^{-1}) mostraram recuperações quantitativas inferiores quando comparadas com os resultados obtidos com as soluções ácidas mais concentradas (7 e 14 mol L^{-1}). Entre os resultados obtidos das soluções ácidas de 7 e 14 mol L^{-1} , não ocorreu diferença estatística significava entre

os resultados, porém, observou-se um maior RSD para a solução absorvedora de concentração 7 mol L⁻¹. Desta forma, para os estudos posteriores, selecionou-se a solução absorvedora de 14 mol L⁻¹.

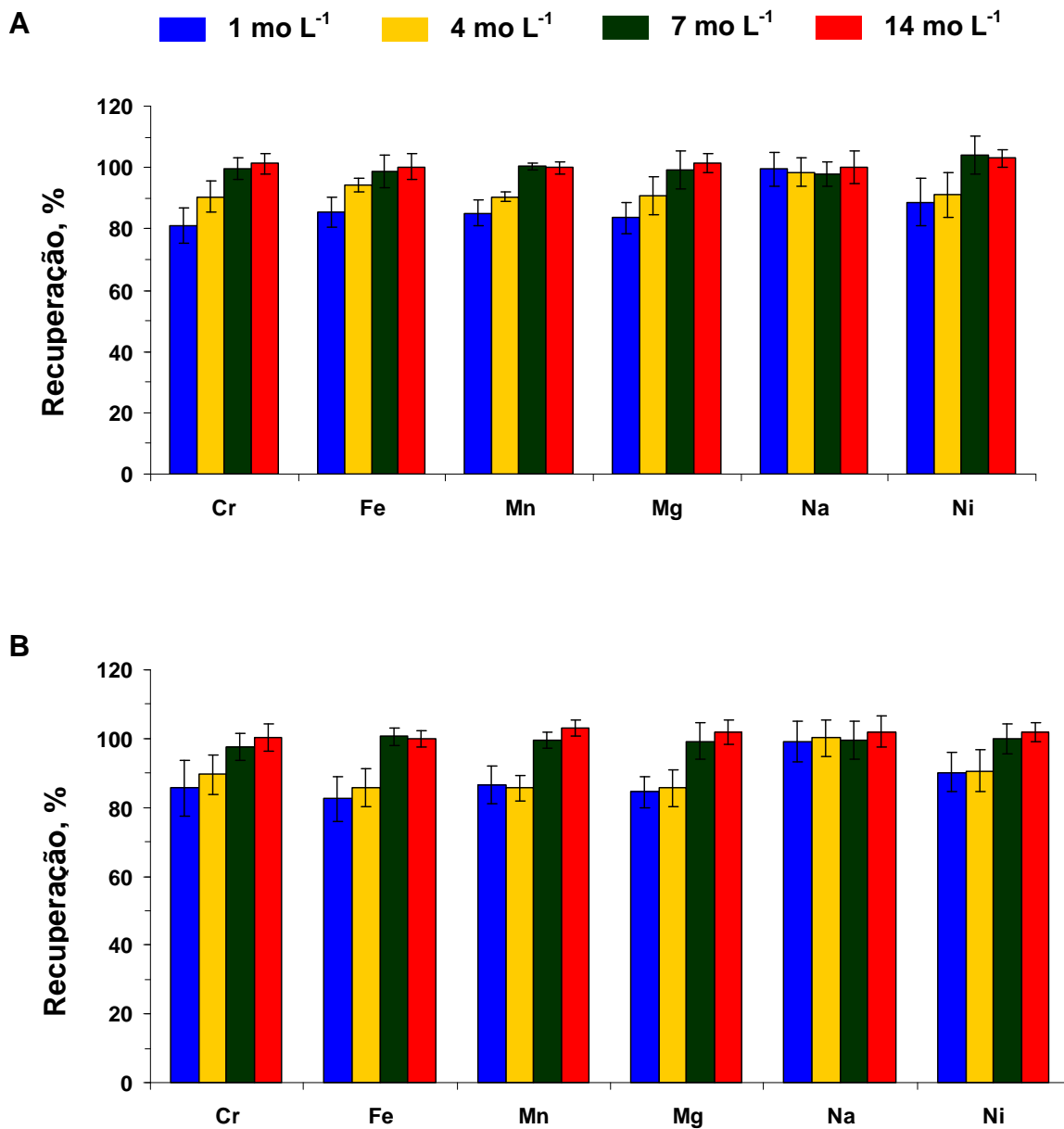


Figura 31. Recuperações obtidas pelo sistema de decomposição fechado por combustão iniciada por micro-ondas em HNO₃, em diferentes concentrações. A) PMDI e B) MDA. Resultados representam a média e desvio padrão de três determinações.

4.5. Determinação do teor de carbono residual

Após a decomposição por via úmida e por MIC, observou-se que as soluções obtidas não apresentaram resíduos aparentes. No entanto, uma solução límpida não representa necessariamente uma decomposição eficiente, desta forma, foram feitas as determinações dos teores de carbono residual nas amostras decompostas.

A determinação do teor de carbono residual foi feita por ICP OES. Utilizou-se a linha de emissão do carbono em 193,091 nm para apresentar os resultados, pois na linha de emissão em 247,857 nm pode ocorrer possível interferência causada por Fe. Adicionou-se ítrio como padrão interno para corrigir possíveis interferências físicas, causadas na etapa de transporte da amostra no plasma.³⁹

Os resultados de carbono residual obtidos para a decomposição por via úmida e por MIC estão demonstrados na Tabela 12.

Tabela 12. Teor de carbono residual nas amostras de PMDI e MDA após a decomposição por via úmida em sistema fechado e decomposição por MIC.

Amostra	Teor de carbono residual, % (m/m)	
	Decomposição por via úmida	MIC
PMDI	4 a 9	0,6 a 2,5
MDA	3 a 8	0,6 a 2,0

Através desses resultados, pode-se observar que o procedimento de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas apresentou teores de carbono residuais menores quando comparados com o procedimento de decomposição por via úmida em sistema fechado. Isso significa que o procedimento utilizando combustão por micro-ondas é mais eficiente que o sistema por via úmida para a decomposição das amostras estudadas.

³⁹ Gouveia, S.T., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.

4.6. Comparação dos resultados da decomposição por via úmida e combustão iniciada por micro-ondas

Uma vez que os estudos de recuperação para a amostra de PMDI e MDA foram feitos por via úmida e MIC, fez-se a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni por ICP OES após a decomposição das amostras pelos diferentes procedimentos de decomposição. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13, onde são comparados os valores obtidos através da decomposição por via úmida e por MIC.

Tabela 13. Resultados obtidos para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA após a decomposição por via úmida^a assistida por micro-ondas e por MIC^b e posterior determinação por ICP OES.

<i>Elemento</i>	<i>Técnica</i>	<i>PMDI-1</i>	<i>PMDI-2</i>	<i>PMDI-3</i>	<i>MDA-1</i>	<i>MDA-2</i>	<i>MDA-3</i>
Cr (ng g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 200	< 200	< 200	< 300	< 300	< 300
	MIC ICP-MS ^b	< 100	< 100	< 100	< 70	< 70	< 70
	MIC ICP OES ^b	< 200	< 200	< 200	< 135	< 135	< 135
Fe (µg g ⁻¹)	Via úmida ^a	5,9 ± 0,4	1,3 ± 0,1	8,4 ± 0,4	1,7 ± 0,2	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,1
	MIC ^b	5,8 ± 0,6	1,5 ± 0,2	8,2 ± 0,2	1,5 ± 0,3	1,9 ± 0,3	2,5 ± 0,6
Mg (ng g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 200	< 200	< 200	< 300	< 300	< 300
	MIC ICP OES ^b	< 1400	< 1400	< 1400	< 900	< 900	< 900
Mn (ng g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 30	< 30	< 30	< 40	< 40	< 40
	MIC ICP-MS ^b	< 20	< 20	< 20	< 10	< 10	< 10
	MIC ICP OES ^b	< 30	< 30	< 30	< 20	< 20	< 20
Na (µg g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 4,1	< 4,1	8,1 ± 1,9	9,1 ± 2,2	< 5,4	< 5,4
	MIC ICP OES ^b	< 6,8	< 6,8	< 6,8	12,3 ± 3,1	< 4,9	< 4,9
Ni (ng g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 360	< 360	< 360	< 480	< 480	< 480
	MIC ICP-MS ^b	< 100	< 100	< 100	< 70	< 70	< 70
	MIC ICP OES ^b	< 200	< 200	< 200	< 150	< 150	< 150

^a Máxima massa utilizada para o PMDI e MDA: 400 e 300 mg, respectivamente.

^b Máxima massa utilizada para o PMDI e MDA: 200 e 300 mg, respectivamente.

Como pode ser visto na Tabela 13, os resultados obtidos de Fe para as amostras não demonstraram diferença estatística significativa, considerando um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) para os dois procedimentos de decomposição. Cabe ressaltar que para a decomposição por via úmida, tem-se a desvantagem de utilizar HNO_3 e H_2SO_4 concentrado, além do tempo de decomposição, que é de 85 min para as amostras, incluindo a etapa de resfriamento. Ao contrário, a decomposição por MIC é mais rápida, pois o programa do forno de micro-ondas dura 25 min (5 min de irradiação e 20 min de arrefecimento). Além disso, o procedimento de decomposição por MIC é mais eficiente que o procedimento por via úmida, pois além das vantagens citadas anteriormente, possui o teor de carbono residual entre 0,6 a 2,5%, enquanto a decomposição por via úmida, o teor de carbono residual é de 3 a 9%.

A desvantagem do procedimento de decomposição por MIC é a contaminação de Na e Mg provenientes do papel e da cápsula utilizados como iniciadores de combustão. Como pode ser observado, os valores dos LDs para Na e Mg são maiores que os LDs da decomposição por via úmida. Como foi mostrado na Tabela 13, mesmo com a etapa de descontaminação desses materiais não foi suficiente para eliminar a presença desses contaminantes. Provavelmente, alguns desses metais estavam agregados na estrutura das cápsulas de policarbonato, o que impedia a lixiviação ácida. Na tentativa de solucionar esse problema, fez-se novamente a descontaminação das cápsulas e papéis, porém, mesmo assim, os valores de branco continuaram elevados.^{68,80,82}

Como não foi possível diminuir o valor do branco com a descontaminação das cápsulas, fez-se a tentativa da utilização de filmes de polietileno para envolver as amostras de PMDI e MDA. De acordo com Pereira⁸² os filmes de polietileno não possuíam contaminação com cloreto, mesmo quando não foi utilizada uma etapa prévia de descontaminação. No entanto, as amostras de PMDI e MDA ascendiam por capilaridade, devido à elevada afinidade com os filmes de polietileno, o que dificultava o fechamento do invólucro com outro filme de polietileno.

⁶⁸ McGilliv. R and Woodger, S.C., *Analyst*, 91 (1966) 611-620.

⁸⁰ Osborne, B.G. and Willis, K.H., *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.

⁸² Pereira, J. S. F.. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2007.

É importante salientar que, de acordo com os resultados dos procedimentos de decomposição do PMDI e MDA, verificou-se que de acordo com a Tabela 2 (item 2.1.4., *Revisão Bibliográfica*), as concentrações de Cr, Mn e Ni estariam abaixo da concentração máxima permitida de metais em polímeros. Ao contrário, a concentração de Fe em algumas amostras de PMDI estaria acima do limite permitido, o que, provavelmente, modificaria o comportamento térmico dos poliuretanos após a sua produção, ou então, aceleraria as reações entre os polióis, resultando em subprodutos indesejáveis. Não foi possível quantificar Na, principalmente, utilizando o procedimento de decomposição por MIC, pois os valores de branco foram elevados devido à contaminação, assim, os valores de LDs foram aproximadamente semelhantes com os valores das máximas concentrações permitidas, o que dificultaria um controle de qualidade na indústria de polímeros.

A Tabela 14 resume as condições experimentais para os procedimentos de decomposição utilizados nesse trabalho.

Tabela 14. Condições experimentais para a decomposição por via úmida e MIC.

Item	Via úmida	MIC
Ácido (s) utilizado (s)	2 mL de H ₂ SO ₄ 4 mL de HNO ₃ concentrado	6 mL de HNO ₃ concentrado (solução absorvedora)
Massa de amostra		
MDI	400 mg	200 mg
MDA	300 mg	300 mg
Programa de Temperatura		
Potência	1400 W	1400 W
Rampa	25 min	0 min
Tempo	40 min	5 min (combustão + refluxo)
Arrefecimento	20 min	20 min
Parâmetros adicionais	-	Auxiliar de queima: 2 papéis 50 uL de NH ₄ NO ₃ Pressão de O ₂ : PMDI = 20 bar MDA = 25 bar
Teor de carbono residual	3 a 9%	0,6 a 2,5%

4.7. Amostragem direta por GF AAS

Previamente à determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA por DS-GF AAS, o programa de tempo e temperatura foi obtido para cada elemento, tanto na amostra sólida como na solução aquosa. Após o ajuste desse parâmetro, fez-se o estudo da influência da massa de amostra introduzida no atomizador e estudou-se a faixa linear de trabalho para cada elemento. Para a otimização dos parâmetros instrumentais e das condições experimentais, as amostras escolhidas foram o PMDI-3 e MDA-2.

4.8. Otimização das melhores condições de pirólise e atomização

A otimização do programa de aquecimento, através das curvas de pirólise e atomização, possibilita determinar a temperatura mais adequada na etapa de pirólise em que não ocorrem perdas de analito, bem como a melhor temperatura de atomização. Devido à dificuldade em se pesar massas iguais para a obtenção das curvas para as amostras sólidas e com o objetivo de comparar os resultados com solução aquosa, calculou-se a razão entre o valor da absorbância e a massa da amostra correspondente. Posteriormente, fez-se a comparação das condições em que o comportamento do analito nas amostras sólidas fosse semelhante do das soluções de referência aquosas.

Durante a etapa de pirólise, verificou-se que maiores quantidades de compostos podem ser eliminados em 400 °C, pois após o forno atingir a temperatura de 400 °C, observou-se que durante 40 s saía do interior do forno uma fumaça de coloração cinza escura. Desta forma, fixou-se a primeira etapa de pirólise em 400 °C por 40 s, pois, nessa condição, ocorre grande parte da eliminação dos concomitantes.

Para se verificar a semelhança de sensibilidade entre as soluções de referência e as amostras de PMDI e MDA, pipetaram-se alíquotas de concentrações conhecidas dos elementos sobre o resíduo das amostras. Cabe ressaltar que, para o acúmulo de resíduo, pesou-se em torno de 10 mg de amostra de amostra sobre a plataforma e em seguida introduziu-se a plataforma no interior do forno de grafite.

Posteriormente, aplicou-se o programa de temperatura do analito em estudo, porém, sem a etapa de limpeza. O objetivo dessa operação foi a eliminação do analito e o acúmulo de resíduo sobre a plataforma. Esse procedimento foi repetido três vezes. Compararam-se os valores das massas características para as alíquotas pipetadas diretamente na plataforma e para as alíquotas pipetadas sobre o resíduo. De acordo com Krivan e Dong⁵⁵ se as massas características forem semelhantes, esse resultado é um indicativo que a matriz da amostra não interfere no mecanismo de vaporização e atomização do analito, permitindo a calibração com soluções de referência.

Adicionalmente, fizeram-se testes com modificador químico (Pd). Inicialmente, foram feitos testes com a adição de modificador químico sobre as amostras de PMDI e MDA, porém, observou-se projeção da amostra para fora da plataforma provavelmente devido a reação violenta com a água provenientes da solução contendo o Pd. Desta forma, para evitar a reação, pipetaram-se alíquotas contendo 4 µg de Pd sobre a plataforma e em seguida, a solução foi submetida a uma etapa de secagem (120 °C por 30 s). Após a etapa de secagem, a plataforma foi retirada do interior de forno e colocada sobre a balança para pesagem da amostra. Posteriormente, introduziu-se novamente a plataforma no forno para iniciar o programa de temperatura. Cabe ressaltar, que não foi observado comportamento térmico diferente entre as amostras com e sem modificador químico.

4.8.1. Otimização do programa de temperatura e tempo para cromo

As curvas de pirólise para Cr para a amostra de PMDI-2 (a qual foi escolhida aleatoriamente) foram construídas, variando-se a temperatura de 800 a 1800 °C por 30 s, mantendo-se a temperatura de atomização constante em 2600 °C. Variou-se a massa de amostra entre 10 a 15 mg e, devido à baixa concentração desse elemento, normalizou-se o valor da absorbância para 10 mg de amostra devido a sua baixa concentração. Para a curva de pirólise da solução aquosa, alíquotas de solução de referência contendo 200 pg de Cr foram introduzidas no forno de grafite. Na etapa de pirólise, observou-se que em solução aquosa e na amostra de PMDI, o

⁵⁵ Krivan, V. and Dong, H.M., *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5312-5321.

máximo sinal de absorvância integrada se mantém constante até 1200 °C e 1600 °C com 30 s de aquecimento, respectivamente (Figura 32). Salienta-se que o tempo de pirólise (30 s) foi escolhido arbitrariamente, porém, mesmo com o aumento da duração dessa etapa, não houve influência na eliminação da matriz.

Para estudos posteriores, selecionou-se temperatura de pirólise em 1200 °C e variou-se a temperatura de atomização de 2000 a 2650 °C, com um tempo de integração de 12 s. Para o PMDI, não foi possível utilizar temperaturas inferiores a 2600 °C, pois os sinais de Cr não foram totalmente integrados mesmo utilizando tempos de integração acima de 15 s. A temperatura de atomização escolhida para a determinação de Cr nas amostras de PMDI, a partir da solução aquosa contendo este analito, foi 2600 °C (Figura 32). Pode-se verificar através da Figura 33 que o sinal de fundo é desprezível e, praticamente, se mantém constante com o aumento da temperatura. Portanto, para os estudos posteriores, as temperaturas de pirólise e atomização foram fixadas em 1200 °C por 30 s e 2600 °C por 15 s, respectivamente. Cabe ressaltar, que não foram feitas as curvas de pirólise e atomização de Cr das amostras de MDA porque não foi detectada a presença desse elemento, porém, fez-se a curva de pirólise e atomização de Cr sobre o resíduo de MDA. Observou-se que o comportamento térmico do Cr sobre o resíduo de MDA foi semelhante ao comportamento térmico do Cr na amostra de MDI.

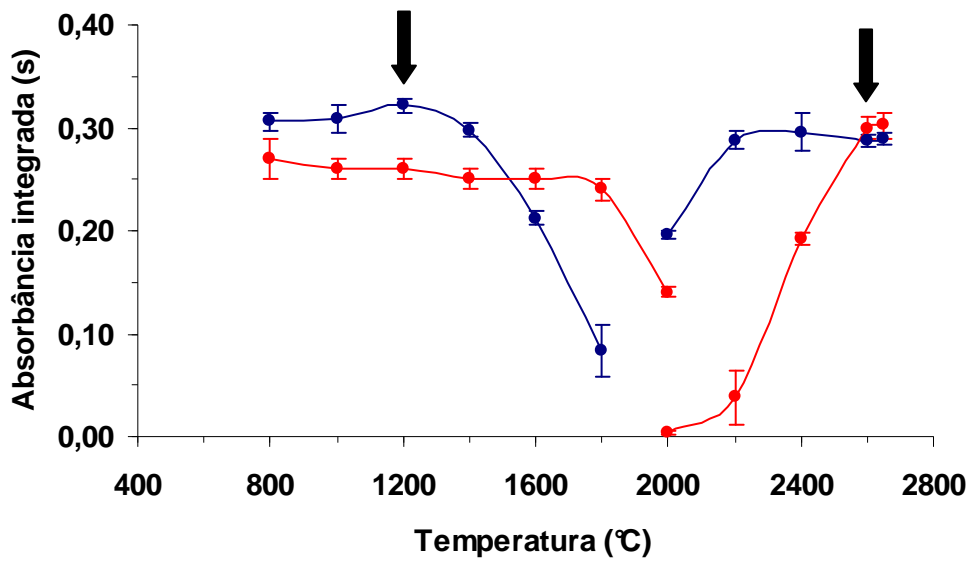


Figura 32. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para cromo: ● PMDI; ● solução aquosa (alíquota contendo 200 pg de cromo, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para PMDI foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

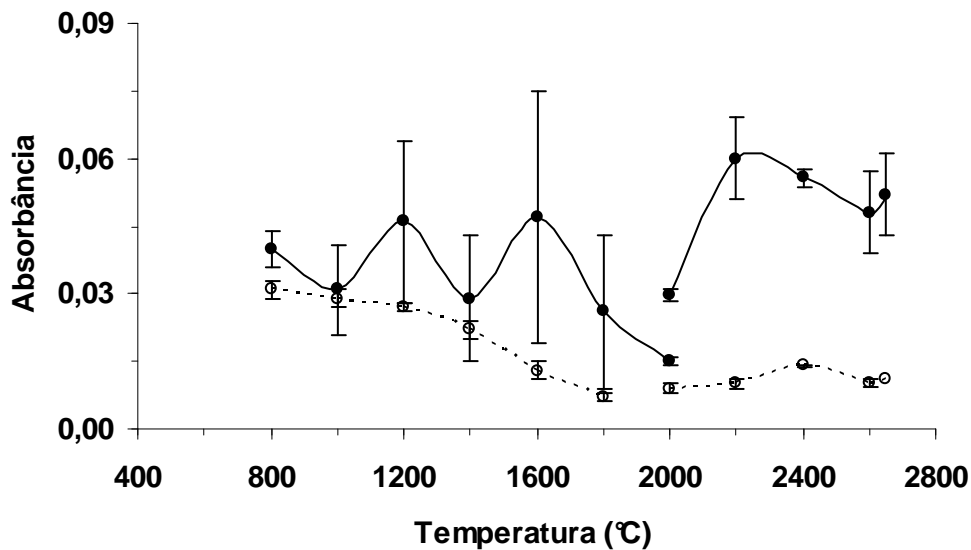


Figura 33. Variação do sinal de fundo para Cr: (—●—) - amostra PMDI; (---○---) - solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

Para a solução de Cr pipetada diretamente no resíduo de PMDI, obteve-se uma massa característica muito próxima da obtida para solução aquosa ($3,5 \pm 0,2$ pg). Cabe ressaltar, que o valor da massa característica encontrada é semelhante aos valores encontrados na literatura ($3,2 \pm 0,15$ pg).⁹⁶

Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de PMDI e da solução aquosa contendo Cr são apresentados na Figura 34. Pode-se observar que o sinal de fundo foi desprezível e o sinal da amostra foi completamente integrado em 12 s.

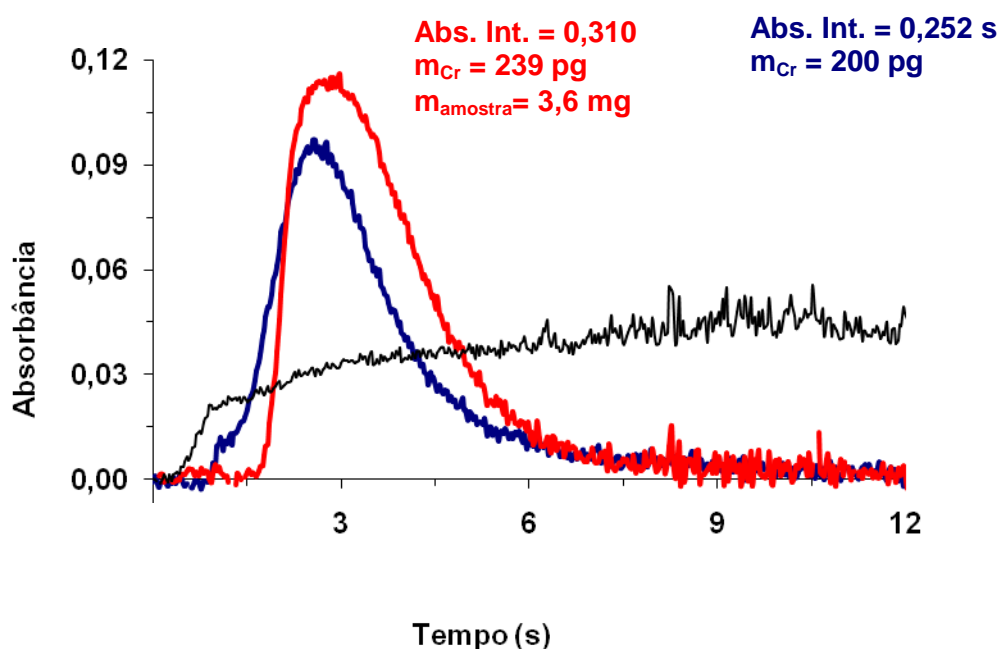


Figura 34. Perfil dos sinais de Cr para (—) PMDI; (—) do sinal de fundo para PMDI e (—) da solução aquosa.

4.8.2. Otimização do programa de temperatura e tempo para níquel

O programa de temperatura e tempo para níquel foi otimizado com a amostra PMDI-1 (a qual foi escolhida arbitrariamente), variando-se a massa entre 10 e 15 mg e com alíquotas de solução de referência contendo 800 pg de Ni. Fixando-se a temperatura de atomização em 2600 °C, observou-se que, em relação à etapa de pirólise, o máximo sinal de absorbância integrada se mantém constante até 1000 °C em solução aquosa e 1600 °C no PMDI (Figura 35). O tempo de aquecimento para a

⁹⁶ Shuttler, I. L. et al., *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991) 583-602.

etapa de pirólise foi escolhido arbitrariamente e, mesmo com tempos maiores, não houve influência na eliminação da matriz. Para estudos posteriores, selecionou-se a temperatura de 1000 °C para PMDI, pois é a temperatura máxima da solução aquosa que não apresenta perdas de analito.

O intervalo de temperatura de atomização investigado foi de 2000 a 2650 °C, com um tempo de integração de 8 s. Similarmente ao observado para Cr, em temperaturas inferiores a 2600 °C, não ocorreu a integração completa do sinal na amostra de PMDI, mesmo com tempos de integração superiores a 15 s. A temperatura mínima para a obtenção do maior sinal de absorbância foi de 2600 °C e evitou-se utilizar temperaturas superiores a 2600 °C com o objetivo de preservar o forno de grafite (Figura 35). Pode-se verificar (Figura 36), que o sinal de fundo mantém-se praticamente constante com o aumento de temperatura. Portanto, para estudos posteriores, a temperatura de pirólise foi fixada em 1000 por 30 s e a temperatura de atomização em 2600 °C por 8 s. Para a amostra de MDA, não foi detectada a presença de Ni, assim, fez-se a curva de pirólise e atomização deste elemento sobre o resíduo de MDA.

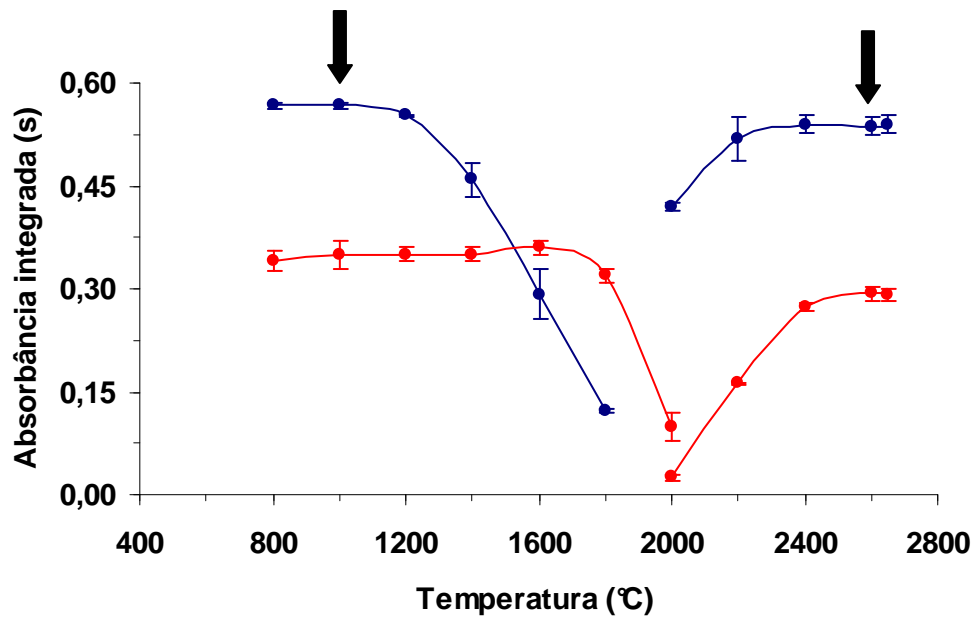


Figura 35. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para níquel: ● PMDI; ● solução aquosa (alíquota contendo 800 pg de níquel, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para PMDI foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

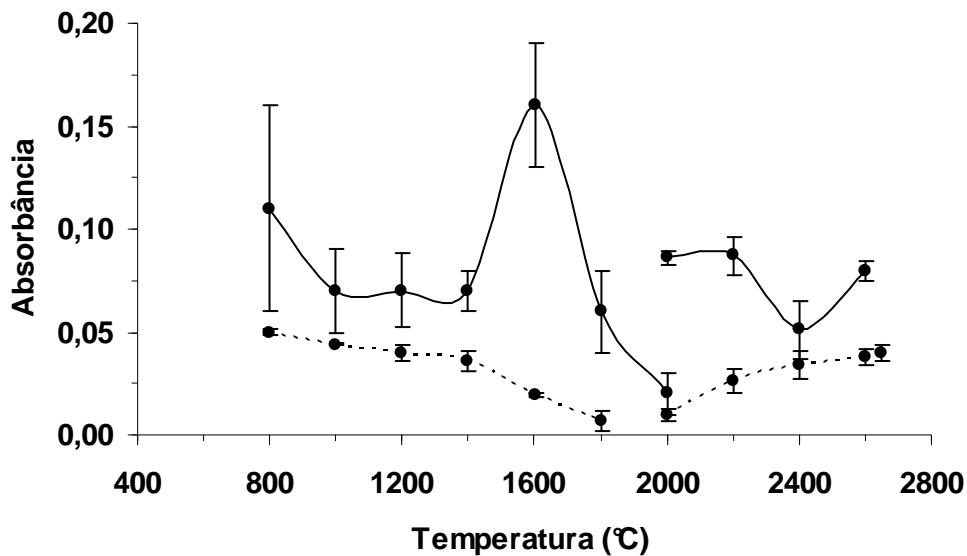


Figura 36. Variação do sinal de fundo para Ni: (—●—) - amostra PMDI; (---○---) - solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de PMDI e da solução aquosa contendo Ni são mostrados na Figura 37. Os sinais de absorbância de Ni na amostra de PMDI e o sinal da solução aquosa foram completamente integrados em 12 s. Durante a atomização do analito, percebe-se que o sinal de fundo aumenta com o passar do tempo até um máximo em cerca de 7 s. possivelmente, a vaporização da matriz ocorre praticamente no mesmo instante que a vaporização do analito, porém, o sinal de fundo observado encontra-se dentro da faixa de correção do corretor Zeeman. Além disso, observou-se que, para a solução de Ni pipetada diretamente no resíduo de PMDI, obteve-se uma massa característica muito próxima da obtida para solução aquosa ($8,2 \pm 0,4$ pg).²⁸

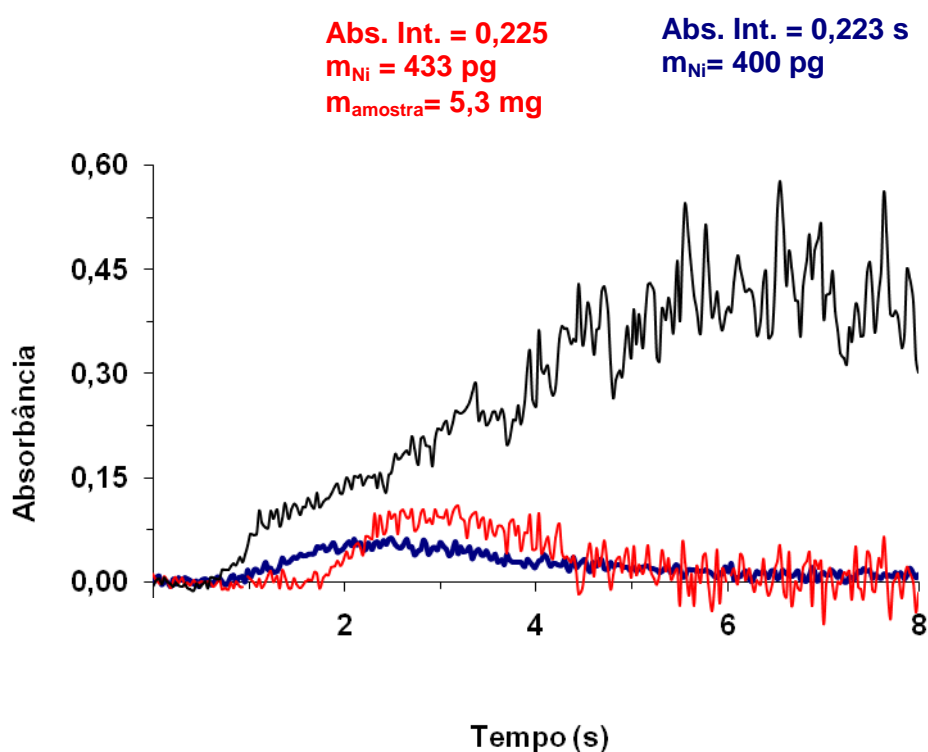


Figura 37. Perfil dos sinais de Ni para (—) PMDI; (—) do sinal de fundo para PMDI e (—) da solução aquosa.

²⁸ Dong, M. D. and Krivan, V. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.

4.8.3. Otimização do programa de temperatura e tempo para magnésio

A curva de pirólise para o Mg foi construída variando-se a temperatura de 800 a 1800 °C e mantendo-se a temperatura de atomização em 2200 °C. Para isso, massas de PMDI-3 e MDA-1 de 1 a 5 mg foram utilizadas e os valores da absorvância foram normalizados para 1 mg de amostra. O comportamento térmico do Mg em solução aquosa foi verificado a partir de uma solução com 5 µg de Mg em HNO₃ a 5%. Na Figura 38 observa-se que, para a solução aquosa contendo Mg e para as amostras de PMDI e MDA, o máximo sinal de absorvância integrada foi de 1200 °C. O tempo da etapa de pirólise foi de 30 s. Novamente, o tempo de aquecimento da etapa de pirólise foi escolhido arbitrariamente e, mesmo com o aumento da duração dessa etapa, não houve influência na eliminação da matriz. Fixando-se a temperatura de pirólise em 1200 °C, a curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de atomização de 2000 a 2600 °C, tendo um tempo de integração do sinal em 12 s. Observa-se que para a solução e o MDA, temperaturas de 2400 a 2600 °C apresentam diminuição da sensibilidade, porém, em 2200 °C é possível obter o máximo sinal de absorvância integrada atingido para as amostras e a solução aquosa. Pode-se observar através da Figura 39, que o sinal de fundo é desprezível e, praticamente, se mantém constante com o aumento da temperatura. Portanto, para a determinação de Mg, a temperatura de pirólise selecionada foi de 1200 °C por 30 s e de atomização de 2200 °C, por 12 s.

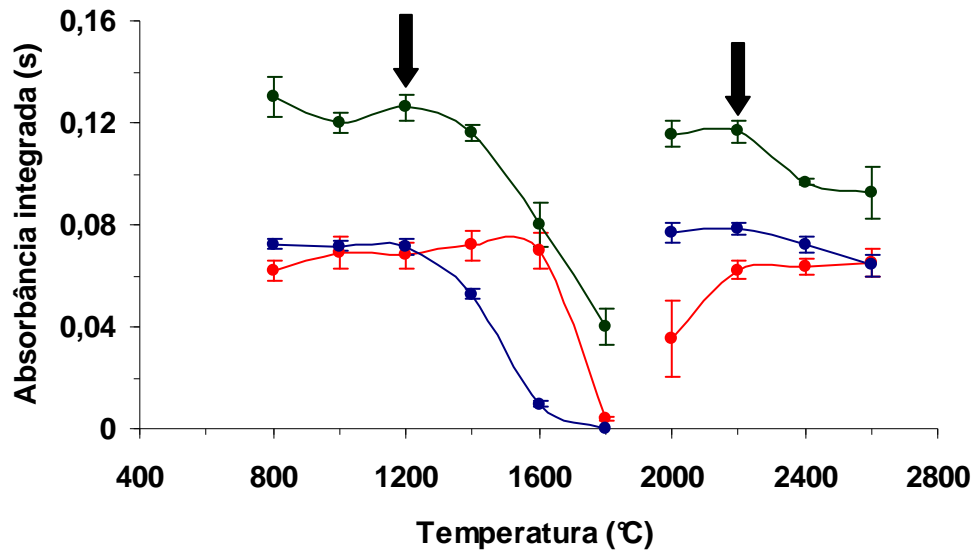


Figura 38. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para magnésio: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 5 pg de Mg, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para PMDI e MDA foram normalizados para 1 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

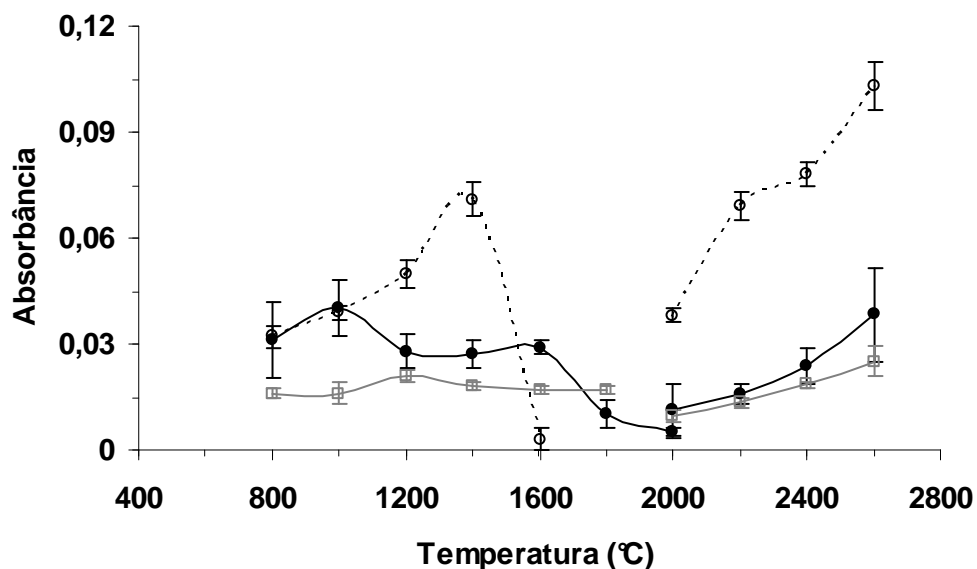


Figura 39. Variação do sinal de fundo para Mg: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (---○---) solução aquosa. Os valores de absorbância para foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

O perfil dos sinais obtidos para a amostra de PMDI, MDA e da solução aquosa contendo Mg são apresentados na Figura 40. Salienta-se, que os sinais foram completamente integrados em 12 s e os sinais de fundo apresentaram valores em altura de pico menores que 0,3, estando dentro da faixa de correção do corretor Zeeman.

Para a solução de Mg adicionada diretamente no resíduo de PMDI e MDA, obteve-se massa característica muito próxima da obtida para solução aquosa ($0,30 \pm 0,03$ pg). O valor de massa característica encontrado neste trabalho é semelhante com o valor de massa característica ($0,42 \pm 0,03$ pg) encontrado por Krivan *et al.*⁵⁵

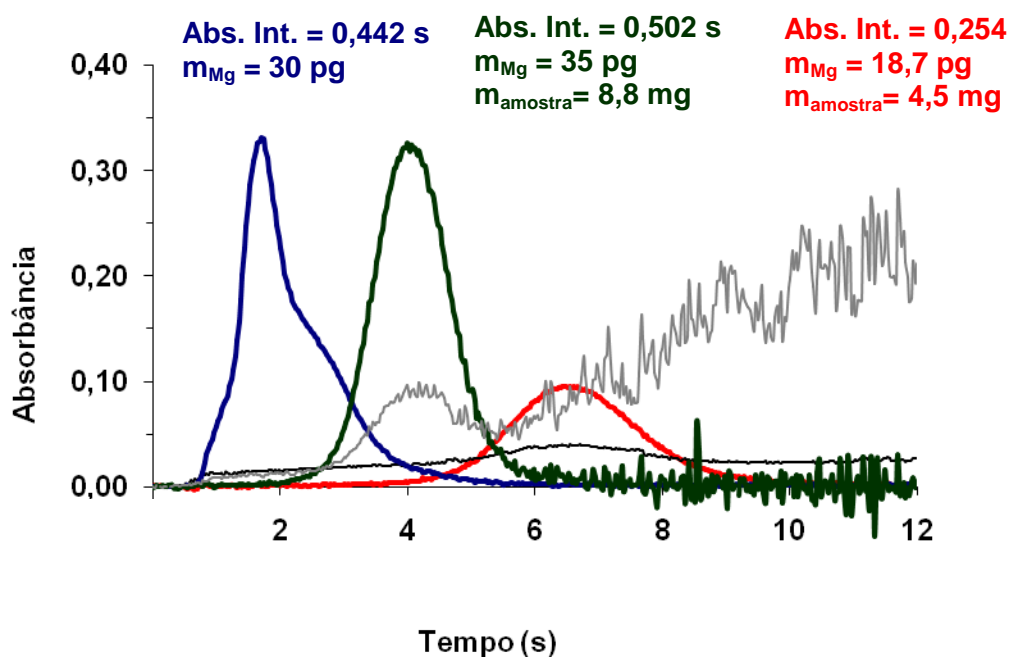


Figura 40. Perfil dos sinais de Mg para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa.

⁵⁵ Krivan, V. and Dong, H.M., *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5312-5321.

4.8.4. Otimização do programa de temperatura e tempo para manganês

O programa de temperatura e tempo para Mn foi otimizado com a amostra PMDI-2 e MDA-2, variando-se a massa entre 10 e 15 mg e com alíquotas contendo 75 pg de Mn. Os valores de absorvância integrada foram normalizados pra 10 mg de amostra. Fixando-se a temperatura de atomização em 2200 °C, observou-se que, em relação à etapa de pirólise, o máximo sinal de absorvância integrada é 1000 °C, 1200 e 1600 °C, em solução aquosa, MDA e PMDI, respectivamente (Figura 41). O tempo de aquecimento da etapa de pirólise foi arbitrariamente selecionado em 30 s. A temperatura de compromisso escolhida para as amostras e a solução aquosa foi de 1000 °C. Portanto, para estudos posteriores, fixou-se a temperatura de pirólise em 1000 °C e investigou-se o intervalo de temperatura de atomização de 1800 a 2600 °C, com um tempo de integração de 8 s. Observou-se que, para as temperaturas de 2400 e 2600 °C, ocorreu uma diminuição da sensibilidade para a solução aquosa e a amostra de MDA. Nesse intervalo de temperatura, o comportamento do Mn no PMDI permaneceu constante. Desta forma, a temperatura mínima de compromisso para que o máximo sinal de absorvância integrada fosse atingido para o Mn nas amostras de PMDI e MDA foi de 2200 °C por 8 s.

Pode-se verificar que os sinais de fundo apresentaram valores de altura de pico menores que 0,2 e mantiveram-se praticamente constantes com o aumento de temperatura (Figura 42). Portanto, para a determinação de Mn, as temperaturas de pirólise e atomização foram de 1000 e 2200 °C, respectivamente.

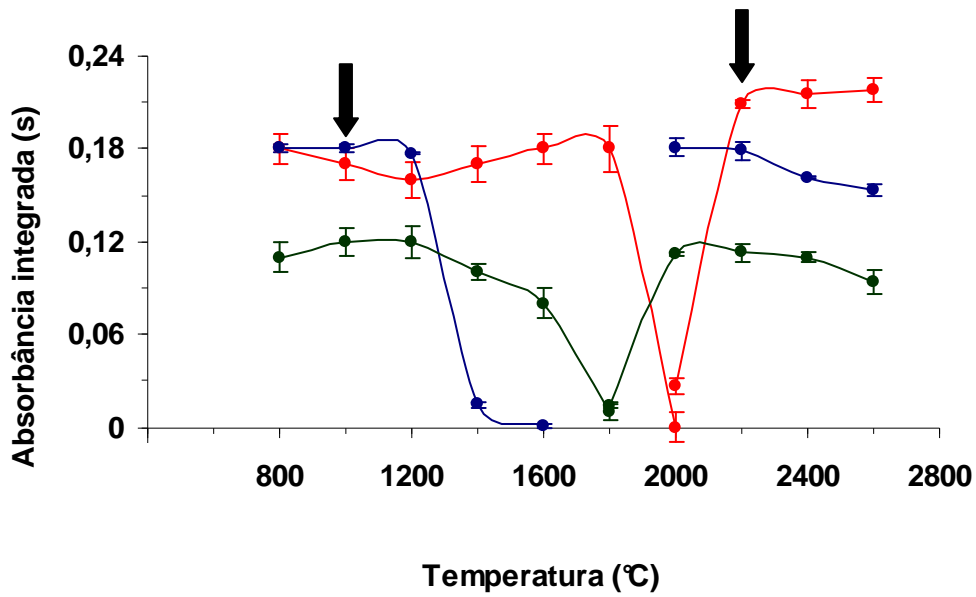


Figura 41. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para manganês: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 75 pg de Mn, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para PMDI e MDA foram normalizados para 10 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

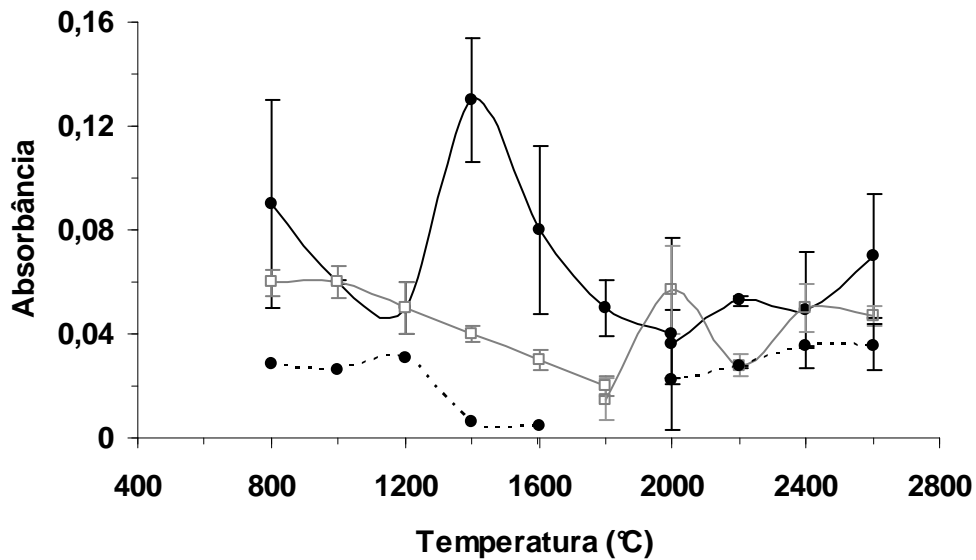


Figura 42. Variação do sinal de fundo para Mn: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (---○---) solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de PMDI, MDA e da solução aquosa contendo Mn são apresentados na Figura 43. Observa-se que os sinais de absorvância de Mg nas amostras de PMDI e MDA foram completamente integrados em 8 s.

Para a solução de Mn pipetada diretamente no resíduo de PMDI e MDA, obteve-se massa característica muito próxima da obtida para solução aquosa ($2,5 \pm 0,1$ pg). Dong e Krivan obtiveram massa característica semelhante ao valor encontrado neste trabalho.²⁸

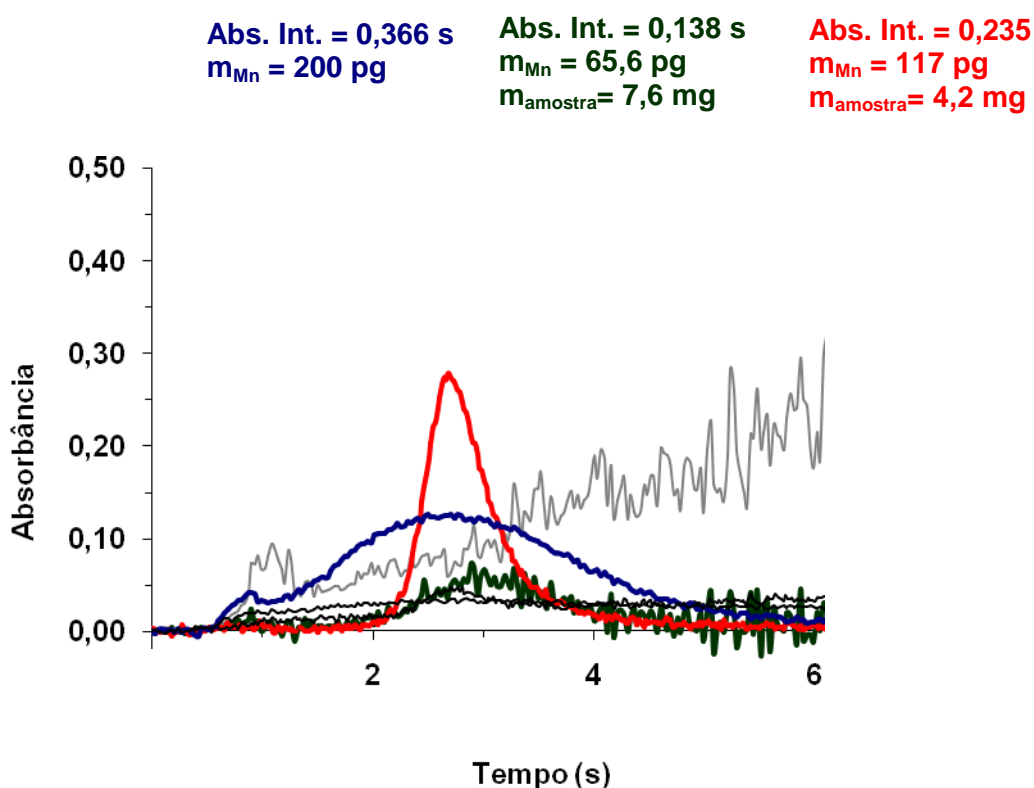


Figura 43. Perfil dos sinais de Mn para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa.

²⁸ Dong, M. D. and Krivan, V. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.

4.8.5. Otimização do programa de temperatura e tempo para ferro

A curva de pirólise para Fe foi construída variando-se a temperatura de 800 a 1800 °C e mantendo-se a temperatura de atomização em 2400 °C. Devido à elevada concentração de Fe nas amostras, utilizou-se o recurso do campo magnético variável para a diminuição da sensibilidade, aplicando-se um campo de 0,6 T, porém, manteve-se o comprimento de onda principal de 248,3 nm. Massas da amostra de PMDI-3 de 1 a 5 mg foram utilizadas e os valores da absorvância foram normalizados para 1 mg de amostra, enquanto para o MDA-2, massas de 5 a 8 mg foram utilizadas e os valores da absorvância foram normalizados para 5,0 mg de amostra. O comportamento térmico do Fe em solução aquosa foi verificado a partir de uma solução com 10 ng de Fe em HNO₃ a 5%.

Nas condições do equipamento selecionadas para máxima sensibilidade (comprimento de onda principal e intensidade do campo magnético em 0,8 T), a massa característica obtida foi em torno de $10 \pm 0,5$ pg. Com a utilização do recurso do campo magnético, a massa característica foi de $146 \pm 7,4$ pg, ou seja, a sensibilidade foi reduzida aproximadamente em cerca de 15 vezes.

Na Figura 44 observa-se que, para a solução aquosa contendo Fe, a temperatura máxima sem perdas de analito para a etapa de pirólise foi de 1000 °C por 30 s. Embora as amostras de PMDI e MDA tenham diferenças nos máximos de temperaturas de pirólise sem perdas de analito (1600 e 1400 °C, respectivamente), fixou-se a temperatura de pirólise em 1000 °C, pois representa a temperatura de compromisso entre a solução aquosa e as amostras. Posteriormente, variou-se a curva de atomização em temperaturas de 2000 a 2600 °C. Para a amostra de MDA, a temperatura mínima para que o máximo sinal de absorvância integrada fosse atingido foi em 2000 °C por 12 s. Entretanto, não foi possível integrar o sinal na amostra de PMDI em temperaturas inferiores a 2400 °C, mesmo aumentando o tempo de integração até 15 s. Desta forma, com o objetivo de selecionar uma temperatura de compromisso entre as amostras e a solução aquosa, fixou-se a temperatura de atomização em 2400 °C por 12 s, pois além de integrar o sinal completamente, não há perdas de analito de acordo com os perfis das curvas de atomização.

Pode-se verificar através da Figura 45 que os sinais de fundo apresentaram valores de altura de pico menor que 0,4 e mantêm-se praticamente constante com o aumento de temperatura na etapa de pirólise.

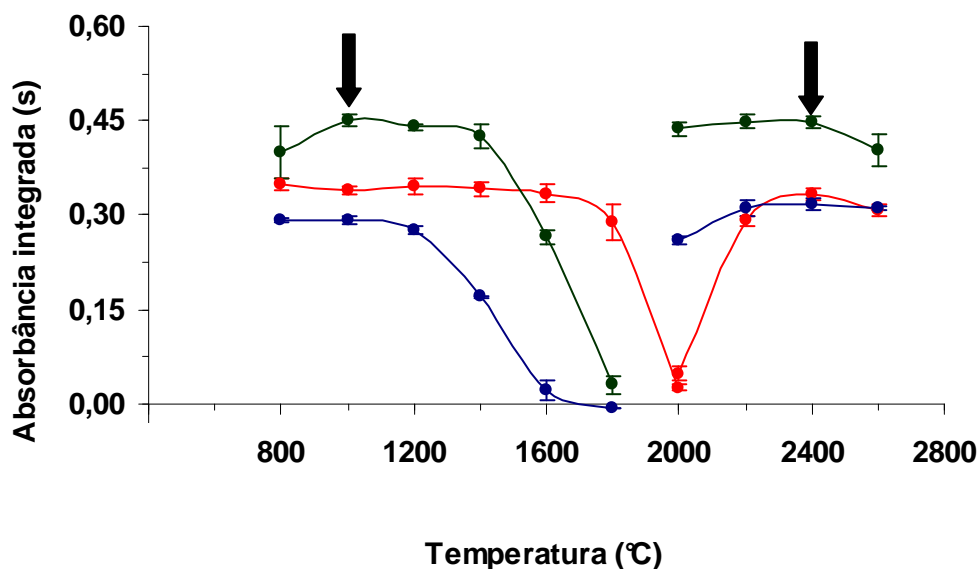


Figura 44. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para ferro: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 10 ng de Fe, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para as amostra de PMDI e MDA foram normalizados para 1 e 5 mg de amostra, respectivamente. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

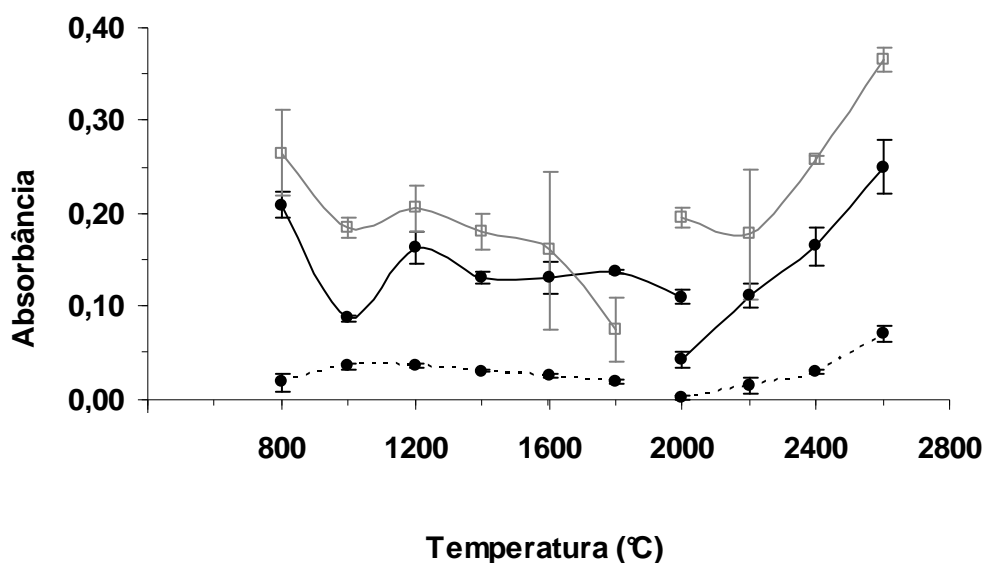


Figura 45. Variação do sinal de fundo para Fe: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (---○---) solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de PMDI, MDA e da solução aquosa contendo Fe são mostrados na Figura 46. O sinal de absorvância de Fe na amostra de PMDI e MDA foram completamente integrados em 12 s, enquanto que os sinais de fundo apresentaram valores de altura de pico menor que 0,2 e estão dentro da faixa de correção do corretor Zeeman.

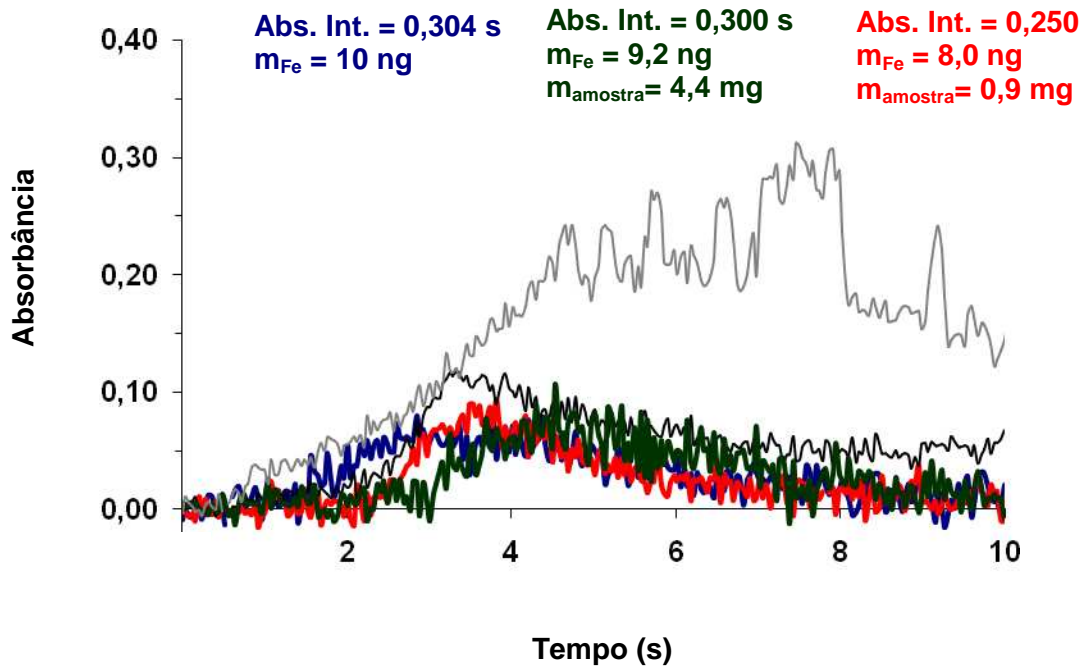


Figura 46. Perfil dos sinais de Fe para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e (—) solução aquosa.

4.8.6. Otimização do programa de temperatura e tempo para sódio

O programa de temperatura e tempo para Na foi otimizado com a amostra PMDI-3 e MDA-2, variando-se a massa entre 1 e 4 mg e com alíquotas contendo 50 pg de Na em HNO₃ a 5% e os valores de absorvância integrada para as amostras de PMDI e MDA, foram normalizados para 1,0 mg de amostra.

Em função da elevada sensibilidade do Na nas determinações por DS-GF AAS, para a amostra de PMDI foi necessário utilizar o comprimento de onda secundário (589,6 nm, duas vezes menos sensível que a linha principal), enquanto

para as amostras de MDA, além do uso da linha secundária (589,6 nm), foi utilizado também o recurso do campo magnético para a diminuição da sensibilidade.

Com as condições do equipamento em máxima sensibilidade (comprimento de onda principal em 589,0 nm e intensidade do campo magnético em 0,8 T), a massa característica obtida para o Na foi de $0,63 \pm 0,08$ pg. De acordo com a literatura, Lucic e Krivan⁶⁵ obtiveram o valor de $1,3 \pm 0,1$ pg. Assim, para certificar-se do valor de massa característica encontrado nesse trabalho, fez-se novamente a descontaminação do material utilizado, como ponteiras e balões volumétricos, para o preparo de novas soluções de referência. Após esse procedimento, verificou-se novamente o valor da massa característica para Na, porém, novamente, os valores encontrados foram compreendidos entre $0,63 \pm 0,08$ pg. Com a utilização da linha secundária (589,6 nm), a massa característica obtida foi de $1,2 \pm 0,1$ pg, ou seja, a sensibilidade foi diminuída duas vezes. Utilizando a linha secundária do Na (589,6 nm) mais o recurso do campo magnético em 0,6 T, a massa característica foi de 54 pg, ou seja, a sensibilidade foi reduzida cerca de 90 vezes em relação ao comprimento de onda principal.

A Figura 47 mostra a curva de pirólise e atomização da amostra de PMDI-3 e solução aquosa para os sinais obtidos com campo magnético de 0,8 T e comprimento de onda secundário (589,6 nm), enquanto que para a amostra de MDA, os sinais foram obtidos com campo magnético de 0,6 T e comprimento de onda secundário (589,6 nm).

Fixando-se a temperatura de atomização em 2200 °C, observou-se que, em relação à etapa de pirólise, o máximo sinal de absorbância integrada sem perda de analito para a solução aquosa foi de 800 °C por 30 s. Mesmo que para o PMDI e o MDA não ocorram perdas de analito em temperaturas superiores de pirólise (1200 °C), limitou-se a temperatura máxima em 800 °C, pois representa a temperatura de compromisso entre a solução aquosa e as amostras de PMDI e MDA. Fixando-se a temperatura de pirólise em 800 °C, a curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de 1800 a 2400 °C. O tempo de integração do sinal foi de 10 s e a temperatura mínima para que o máximo sinal de absorbância integrada fosse atingido para a amostra de PMDI e MDA foi de 2200 °C. Cabe ressaltar, que não foi possível integrar o sinal na amostra de PMDI e MDA em temperaturas inferiores a

⁶⁵ Lucic, M. and Krivan, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 1133-1139.

2200 °C, mesmo aumentando o tempo de integração até 15 s. Assim, para a posterior determinação de Na em PMDI e MDA, selecionou-se a temperatura de pirólise de 800 °C por 30 s e de atomização em 2200 °C por 10 s. De acordo com a Figura 48, observa-se que os sinais de fundo característicos para as amostras, os quais apresentaram valores de altura de pico menor que 0,3.

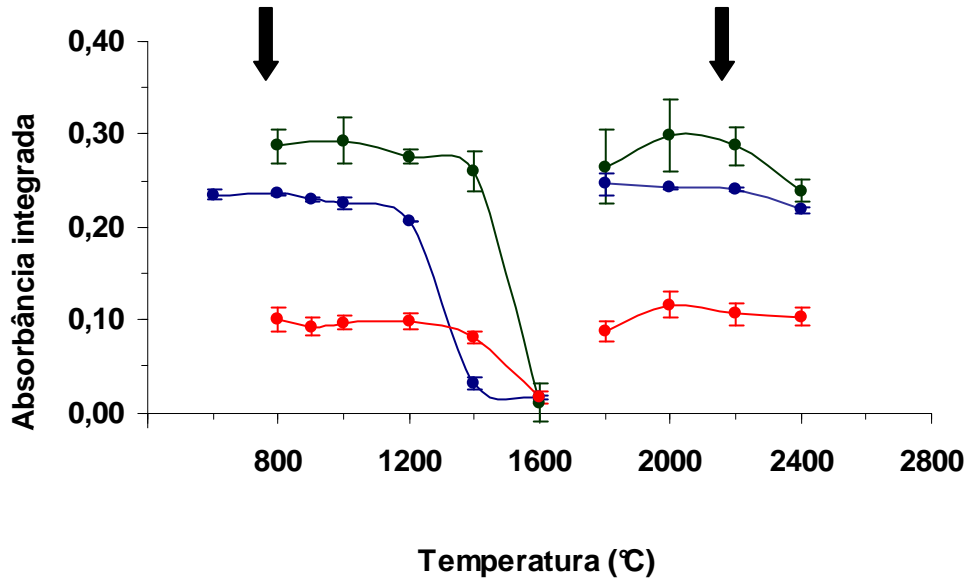


Figura 47. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para sódio: ● PMDI; ● MDA; ● solução aquosa (alíquota contendo 50 pg de Na, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorbância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

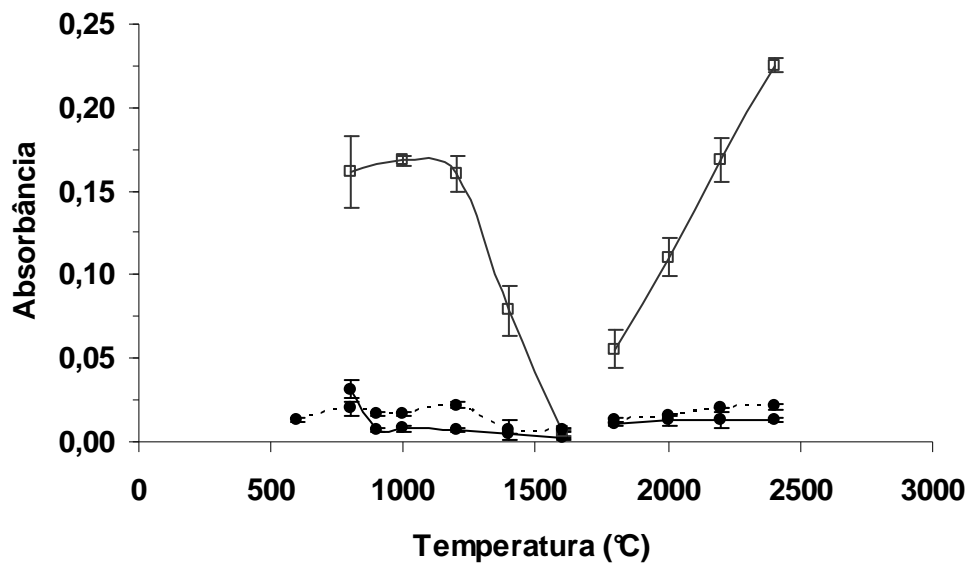


Figura 48. Variação do sinal de fundo para Na: (—●—) PMDI; (—□—) MDA; (—○—) solução aquosa. Os valores de absorbância foram dados em altura de pico. Barras verticais representam o desvio padrão (n=3).

O perfil dos sinais obtidos para as amostras e solução aquosa contendo Na são apresentados na Figura 49. Para o PMDI a absorvância integrada mostra o valor correspondente a sensibilidade reduzida somente pela utilização da linha secundária (589,9 nm), enquanto para o MDA, a absorvância integrada é o resultado da diminuição da sensibilidade com o uso da linha secundária e o recurso do campo magnético. Observa-se que os sinais de absorvância de Na nas amostras de PMDI e MDA foram completamente integrados em 8 s. Para a solução de Na pipetada diretamente no resíduo de PMDI e MDA, obteve-se massas características semelhantes àquelas obtidas para solução aquosa (1,2 e 54 pg, respectivamente). Assim, de acordo com Krivan, valores similares de massa característica podem indicar que a matriz da amostra não interfere no mecanismo de vaporização e atomização do analito, permitindo a calibração com soluções de referência.

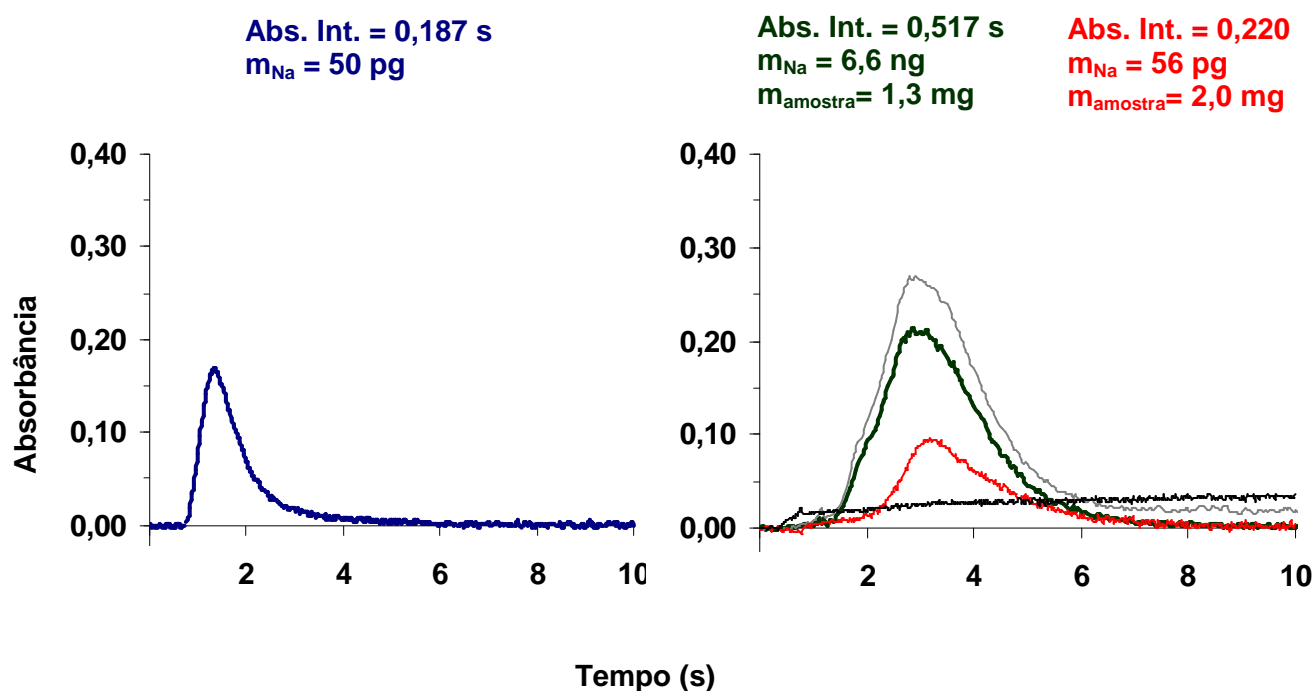


Figura 49. Perfil dos sinais de Na para (—) PMDI e (—) MDA; dos sinais de fundo para (—) PMDI e (—) MDA e da solução (—) aquosa.

Na Tabela 15 são resumidos os programas de temperatura e tempo utilizados na determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em PMDI e MDA por DS-GF AAS.

Tabela 15. Programas de temperatura e tempo utilizados na determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em PMDI e MDA por DS-GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Vazão do argônio (L min ⁻¹)	Intensidade do campo magnético (T)
Secagem	120 ^{a-e}	15 ^{a-e}	25 ^{a-e}	0,5 ^{a-e}	-
Pirólise 1	400 ^{a-e}	20 ^{a-e}	40 s ^{a-e}	0,5 ^{a-e}	-
Pirólise 2	Cr - 1200 Fe - 1000 Mg - 1200 Mn - 1000 Na - 800 Ni - 1000	20 ^{a-e}	30 ^{a-e}	0,5 ^{a-e}	-
Auto-zero	800 ^e 1000 ^{b,d,f} 1200 ^{a,c}	0 ^{a-e}	6 ^{a-e}	0 ^{a-c}	-
Atomização	Cr - 2600 Fe - 2400 Mg - 2200 Mn - 2200 Na - 2200 Ni - 2600	3000 ^{a-e}	15 ^a 12 ^b 12 ^c 8 ^d 10 ^e 12 ^f	0 ^{a-c}	0,8 0,6 - 0,8 0,8 0,8 0,6 - 0,8 0,8
Limpeza	2600 ^{a-e}	3000 ^{a-e}	5 ^{a-e}	2 ^{a-e}	

^a Cr; ^b Fe; ^c Mg; ^d Mn; ^e Na; ^f Ni

4.9. Efeito da massa de amostra

A quantidade de amostra introduzida no atomizador é um importante parâmetro a ser avaliado para se obter resultados exatos. Belarra *et al.*⁸ investigaram a influência da quantidade de amostra em DS-GF AAS e concluíram que o uso de pequenas ou elevadas quantidades de amostra podem conduzir a resultados inexatos mesmo na faixa linear.

Nesse presente estudo, a avaliação desse parâmetro foi feita plotando-se a concentração em função da massa de amostra introduzida no atomizador,

⁸ Belarra, M. A., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

considerando-se a faixa de resposta linear do elemento. Os resultados foram avaliados através da ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer) e considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). As massas de amostra empregada, mínima e a máxima, foram 0,5 e 35 mg, respectivamente.

A determinação de Cr foi feita com a introdução, no atomizador, de massas das amostras de PMDI-3 entre 0,5 a 13 mg. A curva analítica foi construída a partir de solução de referência contendo Cr na faixa de 25 a 1000 pg. Para amostra PMDI-3 obteve-se uma concentração média de Cr de $76,2 \pm 5,6 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 7,3% com $n = 27$. Os valores estão mostrados na Figura 50. Não foi possível introduzir massas de PMDI acima de 13 mg no atomizador porque a quantidade de Cr ultrapassava o limite superior (1000 pg) da curva de calibração.

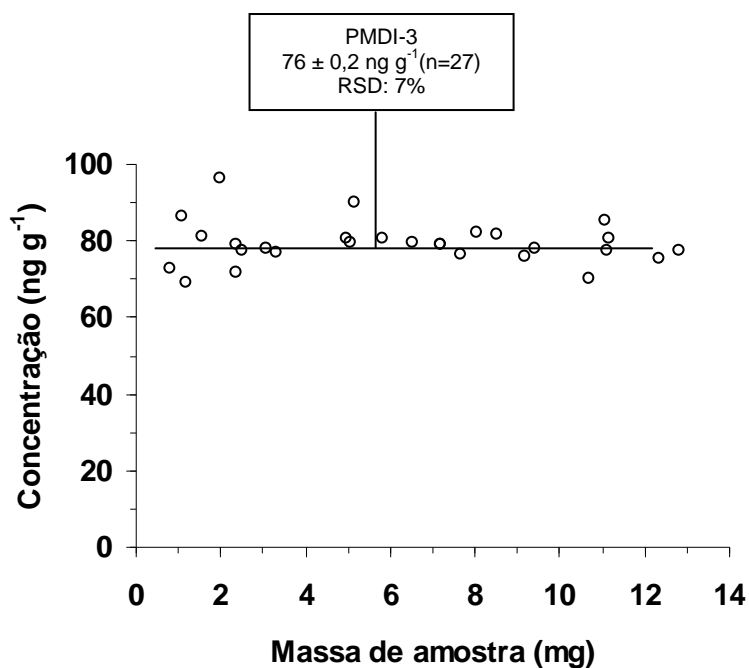


Figura 50. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para cromo. □ representa uma determinação na amostra PMDI-3 e a linha horizontal representa a média da concentração de Cr na amostra.

Para a determinação de Ni na amostra de PMDI-3, foram introduzidas massas entre 0,5 e 10,2 mg (Figura 51). Construiu-se a curva analítica a partir de solução de referência contendo Ni na faixa de 50 a 1000 pg. A concentração média de Ni da PMDI-3 foi de $91,0 \pm 9,2 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 10% com $n = 18$. Massas de PMDI acima de

10,2 mg não puderam ser introduzidas no atomizador porque a quantidade de Ni ultrapassava o limite superior (1000 pg) da curva de calibração.

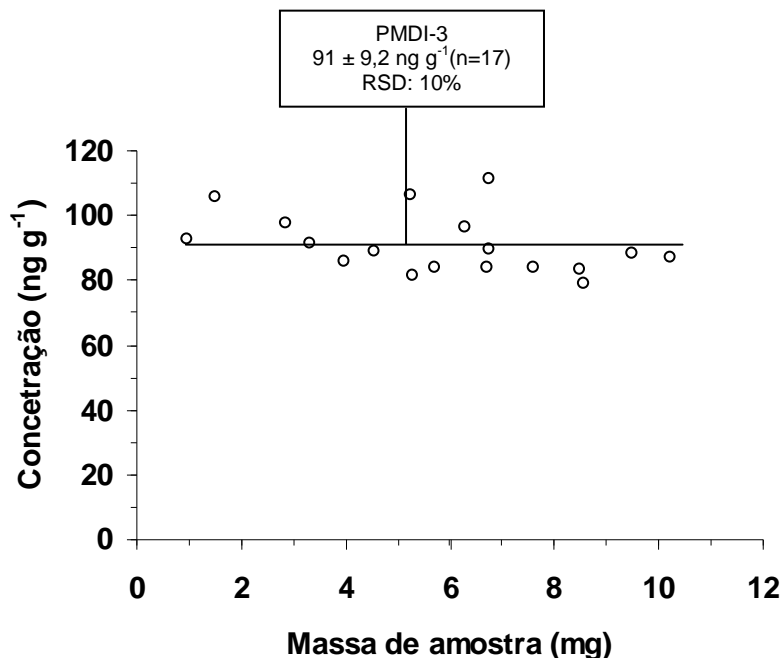


Figura 51. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para níquel. □ representa uma determinação na amostra PMDI-3 e a linha horizontal representa a média da concentração de Ni na amostra.

A determinação de Mg nas amostras de PMDI-3 e MDA-2 foram feitas introduzindo no atomizador massas entre 0,5 a 7,2 mg e 0,5 a 11 mg, respectivamente. A curva analítica foi construída a partir de solução de referência contendo Mg na faixa de 1 a 40 pg. Para amostra PMDI-3 obteve-se uma concentração média de Mg de $4,9 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 9% com $n = 19$, enquanto para a amostra de MDA-2, a concentração média foi de $3,1 \pm 0,3 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 9% com $n = 19$. Os valores estão mostrados na Figura 52. Não foi possível introduzir massas de PMDI-3 e MDA-2 acima de 7,2 e 11 mg, respectivamente, no atomizador, porque a quantidade de Mg ultrapassava o limite superior (40 pg) da curva de calibração.

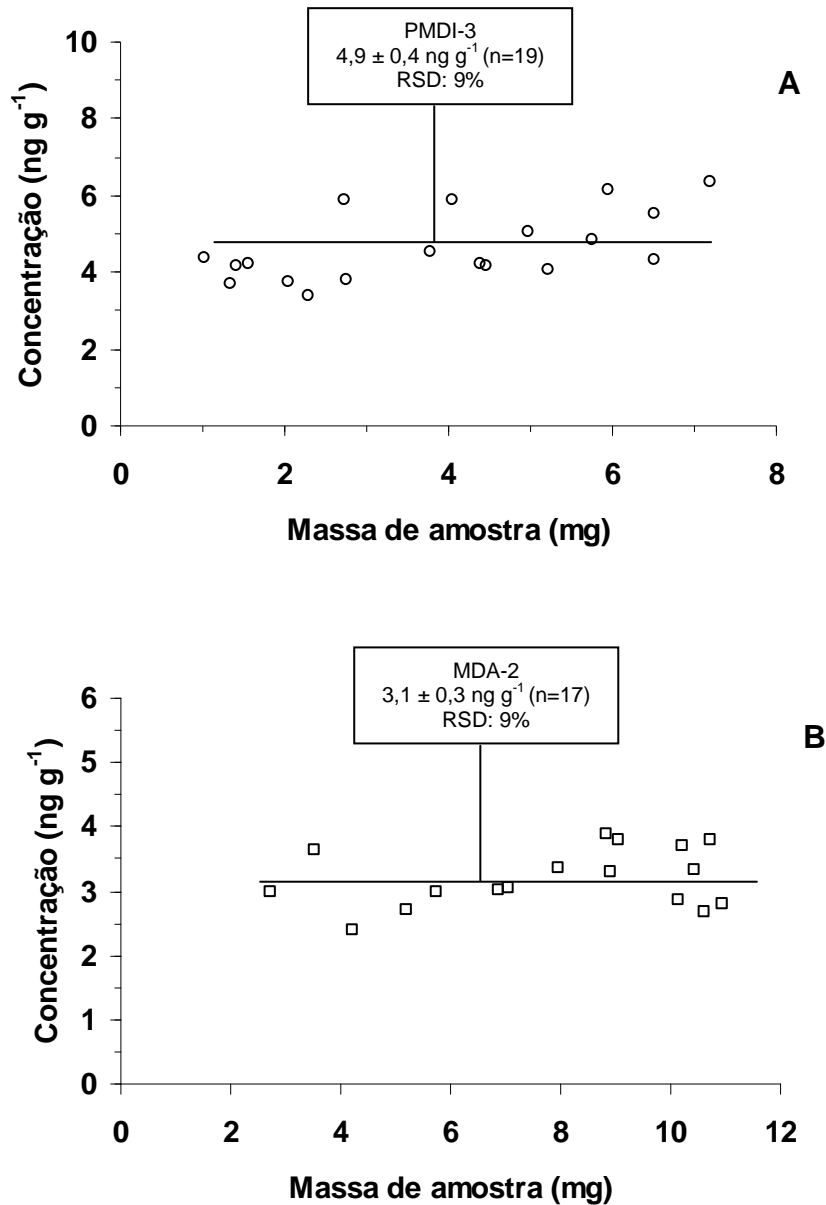


Figura 52. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para magnésio. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Mg nas amostras.

No estudo da influência da massa de amostra sobre o manganês, foram feitas trinta e cinco medidas utilizando-se a amostra PMDI-3. A Figura 53 mostra o intervalo de massa de amostra adequado que pode ser usado para as medidas. Foi observada diferença significativa entre os valores de massa de amostra menores que 2,5 mg ou maiores que 17,5 mg. Os valores preditos da concentração para massas abaixo de 2,5 mg eram significativamente mais elevados em comparação com a média do intervalo, enquanto os valores de concentração eram subestimados

para massas maiores que 17,5 mg. Desta forma, o estudo da massa de amostra introduzida no atomizador demonstrou a possibilidade de se empregar entre 2,5 e 17,5 mg de PMDI. Ao contrário, para o MDA-2, não foi observado valores superestimados ou subestimados.

A curva analítica foi construída a partir de solução de referência contendo Mn na faixa de 10 a 500 pg. Para amostra PMDI-3 obteve-se uma concentração média de Mn de $25,6 \pm 1,2 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 5% com $n = 23$, enquanto para a amostra de MDA-2, a concentração média foi de $6,3 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$, RSD de 6% com $n = 24$. Não foi possível introduzir massas de MDA-2 acima de 33 mg no atomizador, porque a quantidade de Mn ultrapassava a capacidade máxima de amostra da plataforma.

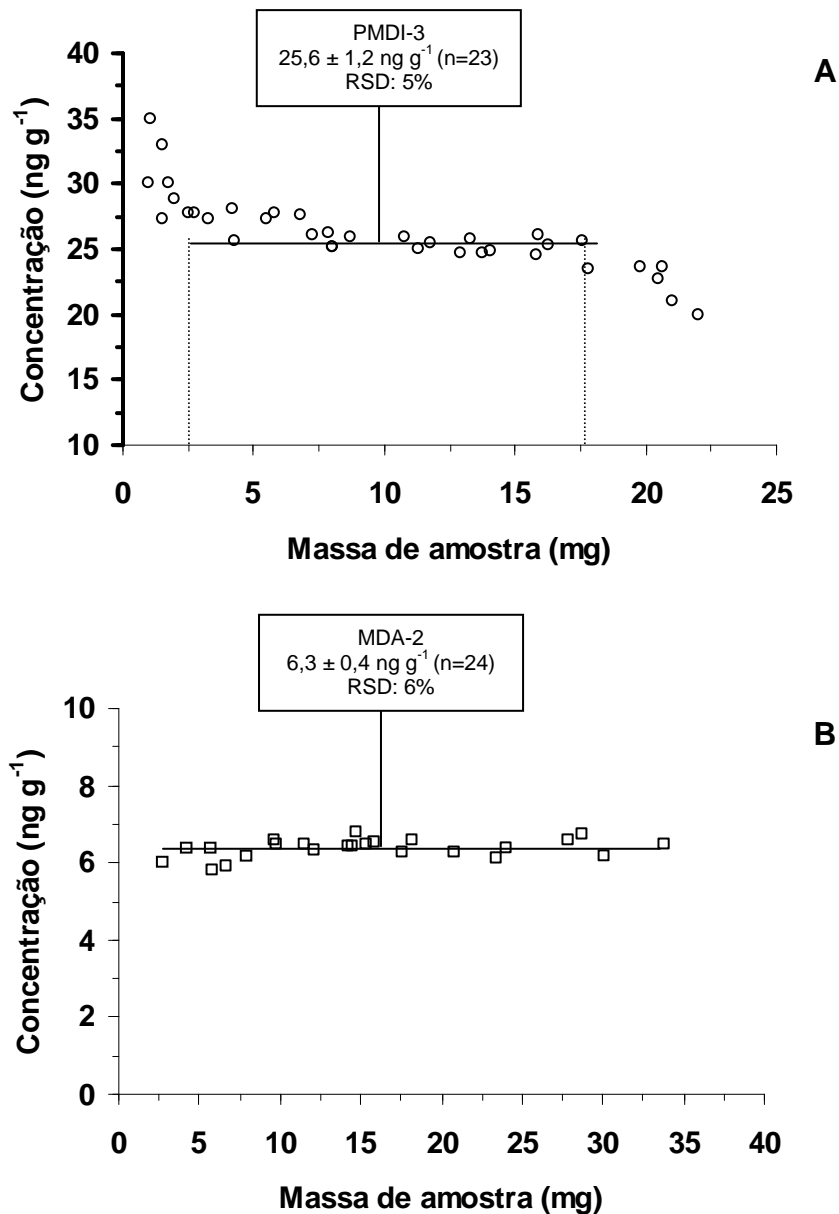


Figura 53. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para manganês. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Mn nas amostras.

A determinação de ferro foi feita com a introdução de massas das amostras de PMDI-3 entre 0,5 a 1,8 mg e de MDA-2 entre 0,5 a 8,2 mg de amostra. A curva analítica foi construída a partir de solução de referência contendo Fe na faixa de 1,0 a 12 ng. Para amostra PMDI-3 obteve-se uma concentração média de Fe de $8,4 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 15% com $n = 18$, enquanto para a amostra MDA-2, a

concentração média de Fe foi de $2,4 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 8% com $n = 25$. Os valores estão mostrados na Figura 54. Não foi possível introduzir massas de PMDI e MDA acima de 1,8 e 8,2 mg no atomizador, respectivamente, porque a quantidade de Fe ultrapassava o limite superior (12 ng) da curva de calibração.

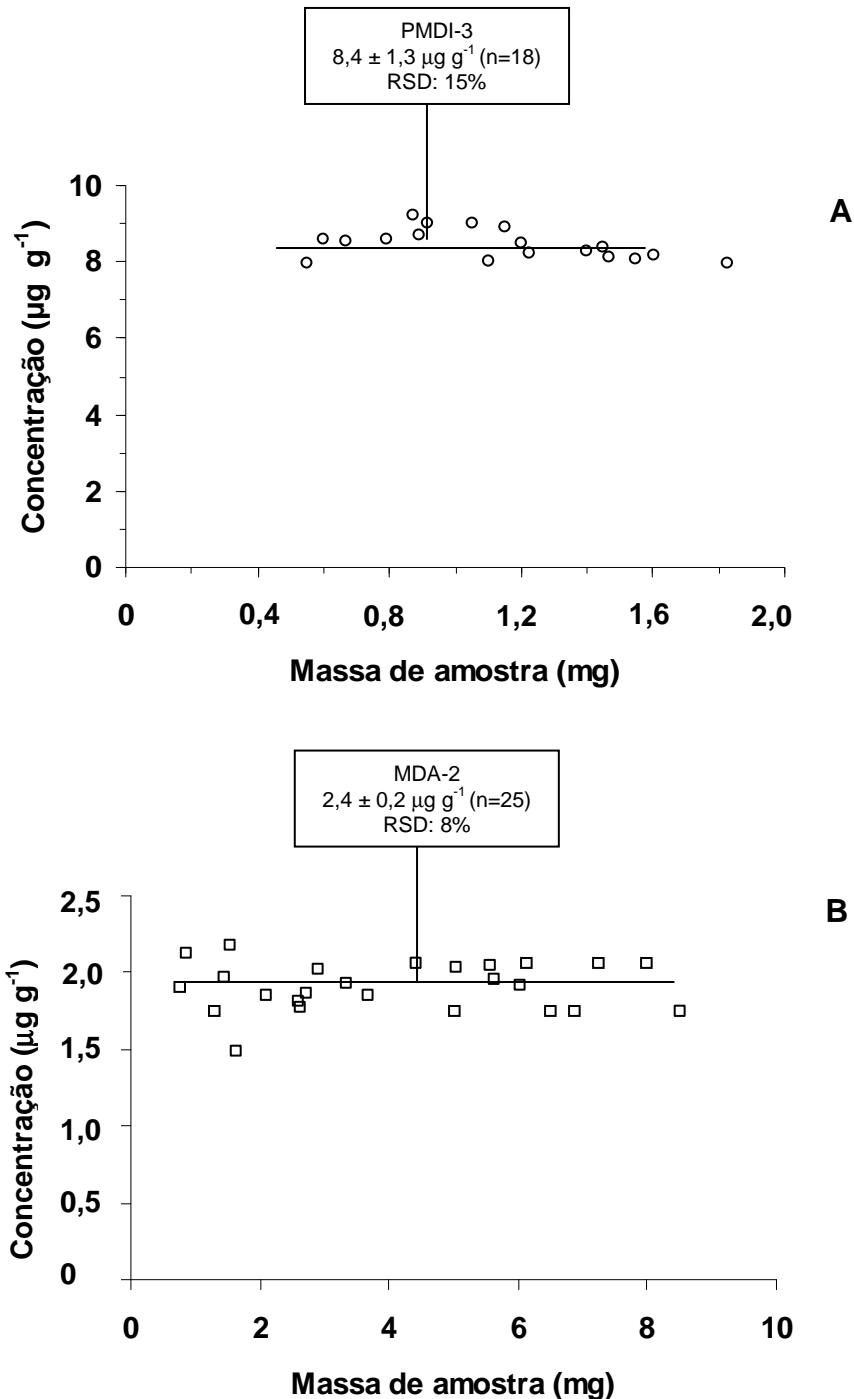


Figura 54. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para ferro. \square representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Fe nas amostras.

Para a determinação de sódio foi feita com a introdução de massas das amostras de PMDI-3 entre 0,5 a 18 mg e de MDA-2 entre 0,5 a 9,2 mg de amostra. A curva analítica foi construída a partir de solução de referência contendo Na entre 0,2 a 10 ng. Para amostra PMDI-3 obteve-se uma concentração média de Na de $7,1 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 7% com $n = 14$, enquanto para a amostra MDA-2, a concentração média de Na foi de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 15% com $n = 14$. Os valores estão mostrados na Figura 55. Não foi possível introduzir massas de PMDI e MDA acima de 20 e 10 mg no atomizador, respectivamente, porque a quantidade de Na ultrapassava o limite superior (9,2) da curva de calibração.

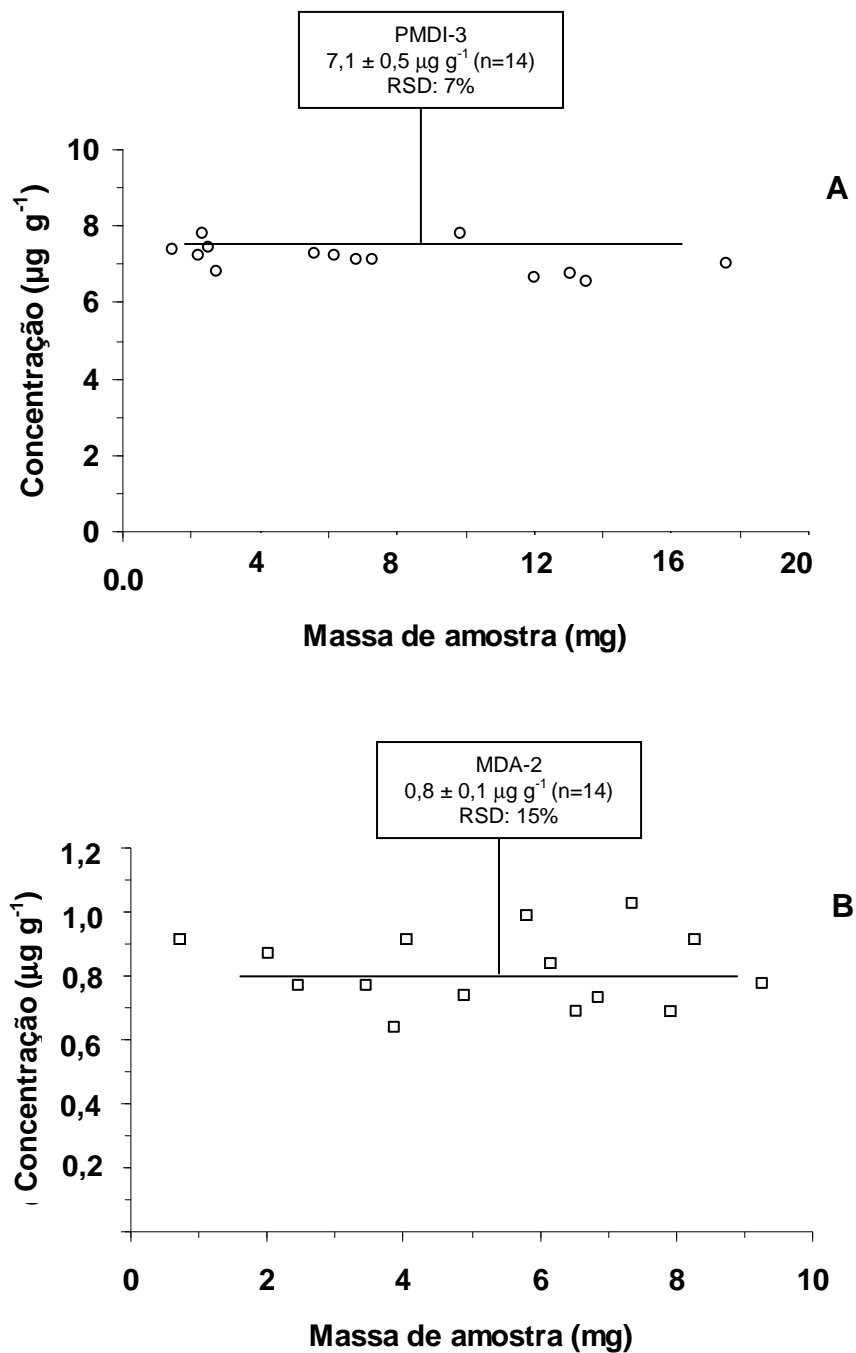


Figura 55. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para sódio. □ representa uma determinação na amostra (A) PMDI-3 e (B) MDA-2 e a horizontal representa a média da concentração de Na nas amostras.

De acordo com Kurfurst⁶⁰ nas determinações por DS-GF AAS podem ser obtidos RSDs compreendidos entre 5 a 20%. Portanto, os valores de RSD obtidos na determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA estão de acordo com os valores descritos na literatura, pois variaram entre 5 a 15%.

A Tabela 16 mostra os parâmetros de calibração obtidos para DS-GF AAS no presente estudo.

Tabela 16. Parâmetros de calibração obtidos para as amostras de PMDI e MDA por DS-GF AAS.

Parâmetro	DS-GF AAS	
	2 Field	3 Field
Cr		
Faixa linear (pg)	25 a 1000	-
Faixa de massa (mg) PMDI	0,5 a 13	-
Coeficiente de determinação (R ²)	0,999	-
m ₀ (pg)	3,2 ± 0,2	-
Fe		
Faixa linear (pg)	50 a 1200	1200 a 12000
Faixa de massa (mg)	0,5 a 8,2	0,5 a 8,2
Coeficiente de determinação (R ²)	0,998	0,997
m ₀ (pg)	10 ± 0,5	146 ± 7,4
Mg		
Faixa linear (pg)	1 a 4	-
Faixa de massa (mg)	0,5 a 11	-
Coeficiente de determinação (R ²)	0,999	-
m ₀ (pg)	0,4 ± 0,003	-
Mn		
Faixa linear (pg)	10 a 500	-
Faixa de massa (mg)	2,5 a 17,5	-
Coeficiente de determinação (R ²)	0,998	-
m ₀ (pg)	13	-
Na		
Faixa linear (pg)	5 a 200	200 a 10000
Faixa de massa (mg)	0,5 a 9,2	0,5 a 9,2
Coeficiente de determinação (R ²)	0,994	0,996
m ₀ (pg)	0,6 ± 0,08	54,0 ± 6,5
Ni		
Faixa linear (pg)	50 a 1000	-
Faixa de massa (mg)	0,5 a 10,2	-
Coeficiente de determinação (R ²)	0,997	-
m ₀ (pg)	8,2 ± 0,4	-

⁶⁰ Kurfurst, U., *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 1205-1211.

4.10. Avaliação e discussão dos resultados

Após estabelecer as temperaturas de pirólise, atomização e verificar os possíveis intervalos de massas introduzidas no atomizador, Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni foram determinados, nas amostras de PMDI e MDA, utilizando DS-GF AAS sem a adição de modificador químico. A exatidão foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos por ICP OES e ICP-MS. Os resultados foram avaliados através da ANOVA e considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). É importante salientar, que os resultados médios e respectivos desvios padrão mostrados na Tabela 17 foram obtidos a partir de cinco medidas.

Para a determinação de Na e Fe, observou-se boa concordância entre os valores comparados por DS-GF AAS e ICP OES. Cabe ressaltar que esses elementos não foram determinados por ICP-MS devido aos valores de branco elevados para Na e interferências poliatômicas ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$) sobre a razão massa carga para o ^{56}Fe . A concentração de Na variou de 0,5 a $11 \mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras de PMDI e MDA. O RSD por DS-GF AAS variaram entre 7 e 15%, enquanto que, por ICP OES, os valores de RSD foram em torno de 25%. Os valores maiores de RSD obtidos por ICP OES são, provavelmente, devido à contaminação durante os procedimentos com digestão prévia das amostras, conforme mencionado no item 4.6. Cabe ressaltar que a concentração de Na nas amostras de PMDI-1, PMDI-2 e MDA-1 estão acima dos valores máximos de acordo com parâmetros industriais ($5 \mu\text{g g}^{-1}$). Essa concentração, provavelmente, irá afetar em eventuais reações entre os isocianatos e polióis na produção dos poliuretanos. Da mesma forma, os valores encontrados para Fe nas amostras de PMDI-1 e PMDI-2 também estão acima destes valores ($5 \mu\text{g g}^{-1}$). Esse metal, possivelmente, além de modificar as propriedades térmicas dos poliuretanos, poderá alterar o processamento. Os resultados obtidos para a determinação de Fe por DS-GF AAS e ICP OES foram concordantes e obteve-se boa precisão para os resultados obtidos por DS-GF AAS (RSD < 15%).

Para a determinação de Cr, Mn e Ni por DS-GF AAS, o RSD obtido variou de 7 a 16%, 6 a 10% e 10 a 15%, respectivamente. De acordo com os limites permitidos industrialmente para Cr, Mn e Ni ($1,3$; $1,3$ e $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), os resultados obtidos na determinação desses elementos estão abaixo dos valores

limites descritos na literatura. No entanto, cabe ressaltar que o MDA é um composto que antecede a produção do PMDI e observou-se que, após a determinação de Cr, Mn e Ni, ocorreu um aumento da concentração desses metais durante alguma etapa da produção industrial. Pode-se observar, por exemplo, que a concentração de Cr e Ni foram abaixo dos respectivos LDs nas amostras de MDA. Após a etapa de fosgenação, os PMDIs produzidos apresentaram um aumento de contaminantes em torno de 30 a 90%. Mesmo que a presença destes elementos em concentrações relativamente baixas não afetasse o processamento ou a estabilidade térmica dos poliuretanos, a determinação desses elementos demonstrou que ocorreu uma contaminação desses metais em na etapa de fosgenação.

Os valores da determinação de Cr, Mg e Ni por DS-GF AAS nas amostras de PMDI e MDA não puderam ser comparados com aqueles obtidos por ICP OES e ICP-MS, pois os valores obtidos foram abaixo do LD devido à baixa concentração desse elemento nas amostras de PMDI e MDA. Para a determinação por ICP-MS, os elevados valores de branco provenientes da contaminação das cápsulas de polipropileno aumentaram o valor do LD e, conseqüentemente, os valores para Mg ficaram abaixo do LD.

Tabela 17. Resultados obtidos para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni nas amostras de PMDI e MDA após decomposição via úmida assistida por micro-ondas e posterior determinação por ICP OES, por MIC e posterior determinação por ICP OES e ICP-MS e após determinação por DS-GF AAS (n=5).

Elemento	Técnica	PMDI-1	PMDI-2	PMDI-3	MDA-1	MDA-2	MDA-3
Cr (ng g ⁻¹)	Via úmida ^a	< 200	< 200	< 200	< 300	< 300	< 300
	MIC ICP-MS ^b	< 200	< 200	< 200	< 70	< 70	< 70
	MIC ICP OES ^b	< 200	< 200	< 200	< 135	< 135	< 135
	DS-GF AAS	79,2 ± 5,6	23,9 ± 3,1	76 ± 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Fe (µg g ⁻¹)	Via úmida ^a	5,9 ± 0,4	1,3 ± 0,1	8,4 ± 0,4	1,7 ± 0,2	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,1
	MIC ICP OES ^b	5,8 ± 0,6	1,5 ± 0,2	8,2 ± 0,2	1,5 ± 0,3	1,9 ± 0,3	2,5 ± 0,6
	DS-GF AAS	5,8 ± 0,4	1,3 ± 0,2	8,4 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,1
Mg (ng g ⁻¹)	Via Úmida ^a	< 200	< 200	< 200	< 300	< 300	< 300
	MIC ICP OES ^b	< 1400	< 1400	< 1400	< 900	< 900	< 900
	DS-GF AAS	48,1 ± 4,4	22,2 ± 3,1	4,9 ± 0,4	8,9 ± 0,9	3,1 ± 0,3	2,7 ± 0,3
Mn (ng g ⁻¹)	Via Úmida ^a	< 30	< 30	< 30	< 40	< 40	< 40
	MIC ICP-MS ^b	< 20	< 20	< 20	< 10	< 10	< 10
	MIC ICP OES ^b	< 30	< 30	< 30	< 20	< 20	< 20
	DS-GF AAS	29,0 ± 3,3	11,7 ± 0,8	25,6 ± 1,2	7,8 ± 0,7	6,3 ± 0,4	7,7 ± 0,8
Na (µg g ⁻¹)	Via Úmida ^a	< 4,1	< 4,1	8,1 ± 1,9	9,1 ± 2,2	< 5,4	< 5,4
	MIC ICP OES ^b	< 6,8	< 6,8	< 6,8	12,3 ± 3,1	< 4,9	< 4,9
	DS-GF AAS	5,7 ± 0,5	3,0 ± 0,4	7,1 ± 0,5	11,5 ± 1,2	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Ni (ng g ⁻¹)	Via Úmida ^a	< 360	< 360	< 360	< 480	< 480	< 480
	MIC ICP-MS ^b	< 100	< 100	< 100	< 70	< 70	< 70
	MIC ICP OES ^b	< 200	< 200	< 200	< 150	< 150	< 150
	DS-GF AAS	39,6 ± 5,9	< 3,0	91,0 ± 9,2	< 3,0	< 3,0	< 3,0

^a Massa máxima utilizada para o PMDI e MDA: 400 e 300 mg, respectivamente.

^b Massa máxima utilizada para o PMDI e MDA: 200 e 300 mg, respectivamente.

4.11. Limites de detecção

O LD da DS-GF AAS foi expresso como três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco (sendo utilizadas as plataformas vazias e simulado o procedimento de transferência de plataforma da balança ao atomizador) e calculada a massa máxima de amostra aplicável nos procedimentos propostos para PMDI e MDA.

Na Tabela 18, os LDs do Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em PMDI e MDA determinados por DS-GF AAS são comparados com os LDs das outras técnicas. Os valores dos LDs foram calculados para as quantidades máximas de amostra aplicáveis dentro da respectiva faixa linear com a amostra PMDI e MDA usando as condições experimentais da Tabela 8 (materiais e métodos) nas condições de melhor sensibilidade para cada elemento.

Cabe ressaltar que a ausência das etapas de decomposição, diluição da amostra e minimização do risco de contaminação pelo branco, permitiu a técnica alcançar LDs inferiores a $3,0 \text{ ng g}^{-1}$. O procedimento proposto permitiu menores LDs para todos os elementos (75 a 20000 vezes menores que os LDs por ICP OES e ICP-MS).

Tabela 18. Comparação dos limites de detecção para Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em amostras de PMDI e MDA após a decomposição via úmida assistida por micro-ondas e por MIC com posterior determinação por ICP OES e para determinação por DS-GF AAS.

Metal	Limite permitido	Concentração, ng g^{-1}					
		Via úmida		MIC		DS-GF AAS	
		PMDI	MDA	PMDI	MDA	PMDI	MDA
Cr	2500	210	280	203	135	0,18	0,18
Fe	5000	446	595	914	609	0,06	0,06
Mg	-	236	314	1352	901	0,06	0,06
Mn	1300	26	35	18	12	0,16	0,16
Na	5000	4082	5443	7340	4890	0,27	0,27
Ni	2500	358	477	200	150	3,02	3,02

CONCLUSÕES

A amostragem direta combinada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DS-GF AAS) foi adequada para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI) e difenilmetano dianilina (MDA), os quais são importantes matérias-primas na indústria de poliuretanos.

A DS-GF AAS possui algumas vantagens quando comparada aos procedimentos de decomposição por via úmida (aquecimento com micro-ondas em sistema fechado e combustão iniciada por micro-ondas) desenvolvidos no presente estudo. Dentre estas, é importante destacar a simplicidade e o custo instrumental relativamente baixo. Além disso, a DS-GF AAS apresenta menor risco de contaminação, possibilidade de utilizar pequenas quantidades de amostras nas análises, baixo consumo de reagentes e limites de detecção favoráveis (abaixo de $\mu\text{g g}^{-1}$) para determinação de elementos traços. A calibração na DS-GF AAS foi facilitada, pois foram utilizadas soluções de referência e não foi necessário o uso de modificador químico. Os desvios padrão relativos foram abaixo de 15% e foi possível utilizar massas compreendidas entre 0,5 a 35 mg de amostra. Os limites de detecção obtidos por DS-GF AAS foram melhores que os obtidos a partir da decomposição por via úmida com aquecimento com micro-ondas em sistema fechado e por MIC, com posterior determinação por ICP OES e, praticamente semelhantes aos obtidos por ICP-MS. A exatidão por DS-GF AAS para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni pode ser considerada satisfatória, sendo que, para cada resultado obtido existe, pelo menos, um procedimento de decomposição concordante.

Com respeito aos procedimentos de decomposição, somente com o uso de condições enérgicas de alta pressão e temperatura (70 bar e 250 °C, respectivamente) foi possível decompor as amostras de PMDI e MDA por via úmida com aquecimento por micro-ondas. Cabe ressaltar, que esse procedimento de decomposição além de moroso (85 min de aquecimento), emprega relativamente elevado volume de reagentes (2 mL de H_2SO_4 + 4 mL de HNO_3). Quanto ao procedimento de decomposição por MIC, apresentou um menor tempo (25 min) e foi mais eficiente que o procedimento por via úmida com micro-ondas. Porém, a

desvantagem desse procedimento é a contaminação de Na e Mg provenientes do papel e da cápsula utilizados no procedimento de combustão. Desta forma, para uma melhor aplicação do procedimento por MIC, seria necessária outra maneira de retenção da amostra que apresente menor risco de contaminação, ou então, facilmente descontaminável. Mesmo que os procedimentos de decomposição apresentem algumas limitações, é importante salientar que exceto para Na, os LDs dos elementos empregando tanto ICP OES quanto ICP-MS ficaram abaixo dos valores dos limites permitidos na indústria. Isso significa que também é possível determinar de contaminantes metálicos em PMDI e MDA utilizando via úmida com aquecimento por micro-ondas e MIC. Assim, tendo em vista os resultados obtidos para os procedimentos de decomposição avaliados, as técnicas de determinação avaliadas para os digeridos (ICP OES e ICP-MS), em termos gerais, considera-se que a DS-GF AAS mostrou-se adequada para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em matérias-primas na indústria de poliuretanos.

REFERÊNCIAS

1. Abraham, G. A.; Gallardo, A.; Lozano, A. L.; San Roman, J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 1355-1365.
2. Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods for Rubber_Determination of Metal Content by Flame Atomic Absorption (AAS) Analysis, ASTM D 4004-06, 2006.
3. Anton Paar GmbH, Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Software version v1. 27-Synt, 2003.
4. Barin, J. S.; Bartz, F. R.; Dressler, V. L.; Paniz, J. N. G.; Flores, E. M. M. Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
5. Barin, J.S. Determinação de metais e não-Metals em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003.
6. Barth, P.; Hassler, J.; Kudrick, I.; Krivan, V. Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 924-932.
7. Baxter, D. C.; Fredch, W. On the direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.
8. Belarra, M. A.; Crespo, C.; Martinez-Garbayo, M. P.; Castillo, J. R. Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does samples mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.
9. Belarra, M. A.; Resano M.; Vanhaecke, F. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 12 (2002) 828-839.
10. Belarra, M. A.; Resano, M.; Castillo, J. R. Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 489-494.

11. Belarra, M. A.; Resano, M.; Rodríguez, S.; Urchaga, J.; Castilho, J. R. The use of chemical modifiers in the determination of cadmium in sewage sludge and tin in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 787-795
12. Bendicho, C.; Loos-Vollebregt de, M. T. C. Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Comercial Atomizers - A Review, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 6 (1991) 353-374
13. Berglund, M.; Baxter, D. C. Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) E1567-E1586
14. Besecker, K. D.; Rhoades, C. B.; Jones, B. T.; Barnes, K. W. A simple closed-vessel nitric acid digestion method for a polyethylene/polypropylene polymer blend, *Atom. Spectrosc.* 19 (1998) 193-197
15. Besecker, K. D.; Rhoades, C. B.; Jones, B. T.; Barnes, K. W. Closed-vessel nitric acid microwave digestion of polymers, *Atom. Spectrosc.* 19 (1998) 55-59
16. Brandão, G. P.; Campos, R. C.; Castro, E. V. R.; Jesus, H. C. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2249-2253.
17. Brandao, G. P.; de Campos, R. C.; de Castro, E. V. R.; de Jesus, H. C., Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 962-969.
18. Buefield, D. R.; Ng, S. C. A simplified oxygen-flask combustion procedure for polymer analysis, *J. Chem. Edu.* 61 (1984) 917-917.
19. CEM Corporation, <http://www.cem.com/process/ashing.asp>, acessada em 21/04/08.
20. Costa, A.C.S.; Krug, F.J. in: Krug, F.J. (Ed.). Apostila "Métodos de Preparo de Amostras" VI Workshop Sobre Preparo de Amostras, 25 a 28 de Abril de 2006, Santa Maria, RS, 141-14.
21. Crompton, T. R. Determination of additives in polymers and rubers, 1st ed., Rapra Technology: Shawbury, UK, 2007, pp. 1-437.
22. Crompton, T. R. Polymer reference book, Rapra Technology: Shawbury, UK, 2006, pp. 1-724
23. De Mattos, J. C. P.; Flores, E. M. M.; Krivan, V. Trace element analysis of silicon nitride powders by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 931-937.

24. Diemer, J.; Heumann, K. G. Development of an ICP-IDMS method for accurate routine analyses of toxic heavy metals in polyolefins and comparison with results by TI-IDMS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.
25. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of September 18, 2000 on end-of-life vehicles, Official Journal of the European Communities L269 (21/10/2000).
26. Dobney, M. A.; Mank, A. J. G.; Grobecker, K. H.; Connely, P.; Koster, C. G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers, *Anal. Chim. Acta* 423 (2000) 9-19.
27. Dong, H. M.; Krivan, V. A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for the determination of silicon in biological materials, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 297-303.
28. Dong, H. M.; Krivan, V. Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentoxide, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.
29. Dong, H. M.; Krivan, V. Direct solid-sampling electrothermal atomic absorption spectrometry methods for the determination of silicon in oxides of niobium, titanium and zirconium, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1645-1656.
30. Ediger, R. D. *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130.
31. Eilola, K.; Peramaki, P. Development of a modified medium pressure microwave vapor-phase digestion method for difficult to digest organic samples *Analyst* 128 (2003) 194-197.
32. El-Ghayoury, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40 (2002) 4020-4023.
33. Ernst, T. R.; Popp, R.; Eldik, R. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications *Talanta* 53 (2000) 347-357.
34. 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, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
35. 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, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
36. Fordham, P. J.; Gramshaw, J. W.; Castle, L.; Crews, H. M.; Thompson, D.; Parry, S. J.; Mccurdy, E. D. Determination of trace-elements in food contact polymers by semiquantitative inductively-coupled plasma-mass spectrometry - performance

- evaluation using alternative multielement techniques and in-house polymer reference materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 303-309.
37. Friese, K. C.; Krivan, V. A solid-sampling system for a transversely heated graphite furnace and its application to trace element analysis of high-purity tantalum powders by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 53 (1998) 1069-1078.
38. Fujiwara, S.; Narasaki, H. Determination of trace elements in organic material by the oxygen bomb method, *Anal. Chem.* 40 (1968) 2031-2032.
39. Gouveia, S.T., Silva, F.V., Costa, L.M., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.
40. Haslam, J.; Hamilton, B.; Squirrell, D. C. M. Application of the oxygen combustion method to the determination of chlorine in polymers, plasticisers and organic compounds, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100.
41. Hoenig, M.; Baeten, H.; Vanhentenrijk, S.; Vassileva, E.; Quevauviller, P. H. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometry methods, *Anal. Chim. Acta* 358 (1998) 85-94.
42. Holcombe, J. A.; Wang, P. Direct solid sample analysis using pressure regulated electrothermal atomization with atomic-absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 1047-1053.
43. Hornung, M.; Krivan, V., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of high-purity tungsten trioxide and high-purity tungsten blue oxide, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1177-1191.
44. Ionescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, Rapra Technology Limited: United Kingdom, 2005, pp. 1-9.
45. *ISO Catalogue 1994*, Geneva: Switzerland.
46. Iyengar, G.V.; Subramanian, K. S.; Woittiez, J. R. W. Element Analysis of Biological Samples - Principles and Practice, CRC Press: Boca Raton, 1997, pp. 116-117.
47. Janssen, A.; Bruckner, B.; Grobecker, K. H.; Kurfurst, U. Determination of heavy-metals (Pb, Cr, Cu, Ni) in polyethylene using direct Zeeman-AAS, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 713-716.
48. Jayakumar, R.; Nanjundan, S.; Prabakaran, M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review, *Reactive and Functional Polymers* 66 (2006) 299-314.
49. Jorhem, L. Dry ashing, sources of error, and performance evaluation in AAS, *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218.

50. Kingston, H. M. S.; Haswell, S. J. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications. ACS: Washington, 1997, pp. 55-222, 401-422.
51. Knapp, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim. Acta* 2 (1991) 445-455.
52. Knapp, G. Routes to powerful methods of elemental trace analysis in environmental materials, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.
53. Koch, J.; Miclea, M.; Niemaxu, K. Analysis of chlorine in polymers by laser sampling and diode laser atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 1723-1735.
54. Koglin, D.; Backhaus, F.; Schladot, J. D. Particle size distribution in ground biological samples, *Chemosphere* 34 (1997) 2041-2047.
55. Krivan, V., Dong, H.M., Direct Analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high purity titanium, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5312-5321.
56. Krivan, V.; Janickova P. A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method for determination of trace elements in zirconium dioxide, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1949-1957.
57. Krivan, V; Koch, B., Determination of Ca, Cu, Fe, K, Na, and Si in polyimides for microelectronics by electrothermal atomic absorption spectrometry Involving sample dissolution in organic solvents, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3148-3153.
58. Kurfurst, U. Solid Sample Analysis, Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 1998, pp. 5-37.
59. Kurfürst, U., Potencial relevance of imprecise data from solid sample analysis with graphite furnace AAS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 556-559.
60. Kurfurst, U., Statistical treatment of ETA-AAS (electrothermal atomization – atomic spectrometry) solid sampling data of heterogeneous samples, *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 1205-1211.
61. Lamberty, A.; van Borm, W.; Quevauviller, P. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 811-818.
62. Langmyhr, F. J. The solid sampling technique of atomic-absorption spectrophotometry - what can the method do?, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 654-656.
63. Lee, S. T.; Ramesh, N. S. Polymeric foams: mechanisms and materials, CRC Press: New York, 2004, pp. 255-258.

64. Lonardo, R. F.; Yuzefovsky, A. I.; Yang, K. X.; Michel, R. G.; Frame, E. S.; Barren, J. Electrothermal atomizer laser-excited atomic fluorescence spectrometry for the determination of phosphorus in polymers by direct solid analysis and dissolution, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 279-285.
65. Lucic, M., Krivan, V., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powder, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 1133-1139.
66. Lundberg, E.; Frech, W. Direct determination of trace-metals in solid samples by atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomizers. 1. Investigations of homogeneity for lead and antimony in metallurgical materials, *Anal. Chem. Acta* 104 (1979) 67-74.
67. Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução a polímeros, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999, 208 p.
68. McGilliv. R; Woodger, S.C., Application of oxygen-flask combustion technique to determination of trace amounts of chlorine and sulphur in organic compounds, *Analyst*, 91 (1966) 611-620.
69. Mesko, M. F. Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.
70. Michaeli. W. Tecnologia dos plásticos, Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1995, 216 p.
71. Moor, C.; Devos, W.; Guecheva, M.; Kobler, J. Inductively coupled plasma mass spectrometry: a versatile tool for a variety of different tasks, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 159-164.
72. Moraes, D. P. Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2006.
73. Moraes, D. P.; Mesko, M. F.; Mello, P. A.; Paniz, J. N. G.; Dressler, V. L.; Knapp. G.; Flores, E. M. M. Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.
74. Moroi, G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.
75. Moroi, G.; Ciobanu, C. Aspects of polyesterurethane interaction with metallic ions II. Synthesis and thermal behavior of polyurethane interaction products with manganese and copper ions, *Thermochim. Acta* 385 (2002) 153-162.

76. Moroi, G.; Ciobanu, C. Aspects of polyesterurethane interaction with metallic ions III. Thermal behaviour of polyurethane interaction products with iron and chromium ions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2003) 87-98.
77. Moroi, G.; Ciobanu, C. Thermal behaviour of polyurethane interaction products with cobalt ions, *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002) 287-293.
78. Moroi, G.; Ciobanu, C.; Costea, E.; Blba, N.; Palamaru, I. Aspects of polyesterurethanes interaction with metallic ions I. Influence of sodium cations on thermal behavior of some aliphatic linear polyester, *Thermochim. Acta* 291 (1997) 95-99.
79. Nakamura, T.; Oka, H.; Morikawa, H.; Sato, J. Determination of lithium, beryllium, cobalt, nickel, copper, rubidium, cesium, lead and bismuth in silicate rocks by direct atomic absorption spectrometry, *Analyst* 117 (1992) 131-135.
80. Osborne, B.G., Willis, K.H., Determination of low-levels of chlorine in adipose-tissue by means of the oxygen-flask combustion technique and gas-liquid chromatography, *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.
81. Palamaru, M.; Rusu, I.; Pruna, L.; Ciobanu, C. A comparative study by thermal analysis of polyurethanes interacted with metallic ions, *Thermochim. Acta* 230 (1993) 235-242.
82. Pereira, J. S. F. 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. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2007.
83. Perring, L.; Slonso, M. I.; Bourqui, D. A. B.; Zbiden, P. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 76-81.
84. Resano, M.; Aramendía, M.; Garcia-Ruiz, E.; Crespo, C.; Belarra, A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels, *Anal. Chim. Acta* 571 (2006) 142-149.
85. Resano, M.; Aramendia, M.; Volynsky, A. B.; Belarra, M. A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of trace amounts of silicon in polyamide. Comparison of the performance of platinum and palladium as chemical modifiers, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 523-531.
86. Resano, M.; Belarra, A.; Castilho, J. R.; Vanhaecke, F. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.

87. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Crespo, C.; Vanhaecke, F.; Belarra, A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for palladium determination at trace and ultratrace levels *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1477-1484.
88. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1472-1481.
89. Resano, M.; Verstraete, F.; Moens, L.; Alphen, A. V.; Denoyer, E. R. Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 389-395.
90. Ritter, A.; Michel, E.; Schmid, M.; Affolter, S. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices, *Polym. Test.* 23 (2004) 467-474.
91. Rossbach, M.; Ostapczuk, P.; Emons, H. Microhomogeneity of candidate reference solid sampling Zeeman-AAS with INAA, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 380-383.
92. Sakurai, H.; Noro, J.; Kawase, A.; Fujinami, M.; Oguma, K. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use, *Anal. Sci.* 22 (2006) 225-228.
93. Séby, F.; Gagean, M.; Garraud, H.; Castetbon, A.; Donard, O. F. X. Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP-MS and high-resolution ICP-MS, and hexavalent chromium by HPLC-ICP-MS, in different materials used in the automotive industry, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 685-694.
94. Selig, W. Fluorine analysis of plastic-bonded explosives and plastics, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 234 (1968) 261-269.
95. Sellner, K.; Hametner, K.; Gunter, D.; Seebach, D. Manganese distribution in polystyrene beads prepared by copolymerization with cross-linking dendritic salens using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Catal.* 215 (2003) 87-93.
96. Shuttler, I. L., Schlemmer, G., Carrick, G. R. The stability of graphite-furnace characteristic mass data, *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991) 583-602.
97. Siemer, D. D.; Wei, H. Y. Determination of lead in rocks and glasses by temperature controlled graphite cup atomic-absorption spectrometry, *Anal Chem.* 50 (1978) 147-151.
98. Smith, A. J. Spectrophotometric Determination of vanadium in ethylene-propylene rubber solutions with 3,3' - diaminobenzidine, *Anal. Chem.* 36 (1964) 944-945.
99. Sulcek, Z.; Povondra, P. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida, 1989, pp. 168-173.

100. Thomas, C.; Bohlke, A. Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 299-303.
101. Thomson, T. Polyurethane chemistry in brief, in: Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications, CRC Press LLC: Washington, D.C, 2005, pp. 17 -35.
102. Troev, K.; Kisiova, T.; Grozeva, A.; Borisov., G. Phosphorus-Containing And Metal-Containing Poly(Ethylene-Terephthalate) .1. Phosphorus-Containing and Calcium-Containing Polymer, *Eur. Polym. J.* 29 (1993) 1205-1209.
103. Truscott, E. D. Determination of chlorine in a polyvinyl chlorine matrix using the Schöniger oxygen flask and atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1657-&.
104. Vale, M. G. R.; Oleszczuk, N.; Dos Santos, W. N. L.; *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377 400.
105. Vanhaecke, F.; Verstraete, M.; Moens, L.; Dams, R.; Nekkers, M. Determination of the palladium content in a solid plastic material by electrothermal vaporization ICP mass spectrometry (ETV-ICPMS), *Anal. Commun.* 36 (1999) 89-92.
106. Vogl, J.; Liesegang, D.; Ostermann, M.; Diemer, J.; Berglund, M.; Quétel, C. R.; Taylor, P. D. P.; Heumann, K. G. Producing SI-traceable reference values for Cd, Cr and Pb amount contents in polyethylene samples from the Polymer Elemental Reference Material (PERM) project using isotope dilution mass spectrometry *Accred. Qual. Assur.* 5 (2000) 314-324.
107. Walsh, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108-117.
108. Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R.J.; Orzesek, H.; Pirkl, H.G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry, *Appl. Catal., A* 221 (2001) 303-335.
109. Welz, B., Sperling, M. Atomic Absorption Spectrometry, VHC, 3rd ed., Weinheim, Alemanha, 1999, 35-37.
110. Welz, B.; Schlemmer, G. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry *Spectrochim. Acta Part B* 41 (1986) 1157 – 1165.
111. Wolf, R. E.; Thomas, C.; Bohlke, A. Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.* 127 (1998) 299-303.
112. Wurfels, M.; Jackwerth, E.; Stoepler, M. On the composition of the residue of biological-materials after pressure digestion with nitric-acid, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 330 (1988) 160-161.

-
113. Wurfels, M.; Jackwerth, E.; Stoepler, M. Residues from biological-materials after pressure decomposition with nitric-acid. 1. carbon conversion during sample decomposition, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16.
 114. Wurfels, M.; Jackwerth, E.; Stoepler, M. Residues from biological-materials after pressure decomposition with nitric-acid .2. Identification of the reaction-products, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 17-30.
 115. Zeisler, R. Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 376-379.