



UFSM

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BORRACHA NATURAL
E DE SILICONE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM FORNO DE GRAFITE COM AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

Fabiane Regina Bartz

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2011

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BORRACHA NATURAL
E DE SILICONE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM FORNO DE GRAFITE COM AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

por

Fabiane Regina Bartz

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA**.

Santa Maria, RS - Brasil.

2011

**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
**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BORRACHA NATURAL
E DE SILICONE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
COM FORNO DE GRAFITE COM AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

elaborada por

Fabiane Regina Bartz

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. Diogo Pompéu de Moraes (UFRGS-RS)

Profa. Dra. Dirce Pozebon (UFRGS-RS)

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

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Santa Maria, 11 de março de 2011.

**Dedico este trabalho à minha
família, em especial aos meus
pais Claudio e Nelli.**

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, exemplo de dedicação ao trabalho, pela orientação e oportunidade de crescimento.

Aos Profs. Dr. Diogo Pompéu de Moraes, Dra. Dirce Pozebon, Dr. Edson Irineu Müller e Dr. Juliano Smanioto Barin pela participação como banca examinadora e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

Aos Profs. Dr. Valderi Luiz Dressler e Dr. José Neri Gottfried Paniz pelos conhecimentos e exemplos transmitidos ao longo dos anos.

Ao Ademir Sartori, exemplo de funcionário no Departamento de Química.

Aos colegas do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais, que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

À minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xii</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
ABSTRACT.....	<i>xv</i>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Borracha natural.....	3
2.2. Borracha de silicone.....	4
2.3. Determinação de elementos-traço em polímeros ou aditivos para polímeros.....	6
2.4. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem de sólidos.....	10
2.4.1. Influência da massa de amostra e tamanho de partícula.....	12
2.4.2. Calibração.....	13
2.4.3. Modificadores químicos.....	14
2.4.4. Sistemas de correção de fundo.....	16
2.5. Análise elementar em polímeros.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1. Instrumentação.....	25
3.2. Reagentes e soluções.....	27
3.3. Amostras.....	28

3.4.	Limpeza da vidraria.....	29
3.5.	Procedimentos utilizados para decomposição das amostras....	29
3.6.	Procedimento utilizado para análise de borracha natural e de silicone por SoS-GFAAS.....	30
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	33
4.1.	Cominuição das amostras.....	33
4.2.	Decomposição das amostras de borracha natural e de silicone por via seca.....	33
4.3.	Decomposição das amostras por via úmida em forno de micro-ondas.....	34
4.4.	Perda de massa das amostras de borracha natural e de silicone.....	34
4.5.	Análise de borracha natural por SoS-GFAAS.....	38
4.5.1.	Curvas de pirólise e de atomização para cromo.....	38
4.5.2.	Curvas de pirólise e de atomização para cobre.....	39
4.5.3.	Curvas de pirólise e de atomização para manganês...	41
4.5.4.	Curvas de pirólise e de atomização para níquel.....	42
4.5.5.	Curvas de pirólise e de atomização para chumbo.....	43
4.5.6.	Curvas de pirólise e de atomização para antimônio....	44
4.5.7.	Curvas de pirólise e de atomização para estanho.....	45
4.5.8.	Curvas de pirólise e de atomização para zinco.....	46
4.5.9.	Faixa de trabalho.....	49
4.5.10.	Intervalo de massa.....	50
4.5.11.	Sinais atômicos.....	52
4.5.12.	Sinal de fundo.....	55
4.5.13.	Avaliação da exatidão dos resultados para borracha natural.....	56
4.6.	Determinação de cromo em borracha de silicone por SoS-GFAAS.....	60
4.6.1.	Faixa de trabalho e intervalo de massa.....	68
4.6.2.	Avaliação da exatidão dos resultados para borracha de silicone.....	69

4.7. Comparação entre as técnicas SoS-GFAAS e ICP-MS.....	71
5. CONCLUSÃO.....	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros instrumentais usados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn por SoS-GFAAS.....	25
Tabela 2.	Parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS.....	27
Tabela 3.	Intervalo avaliado para a construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização.....	31
Tabela 4.	Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn em borracha natural.....	49
Tabela 5.	Faixa de trabalho das curvas de calibração para os elementos determinados.....	50
Tabela 6.	Informações referentes aos sinais atômicos mostrados na Figura 12.....	54
Tabela 7.	Resultados para borracha natural (n = 3 e resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$).....	57
Tabela 8.	Limites de detecção das técnicas SoS-GFAAS e ICP-MS (ng g^{-1}) para os elementos em borracha natural.....	59
Tabela 9.	Programa de temperatura e tempo usado para a determinação de Cr por SoS-GFAAS.....	68
Tabela 10.	Resultados da análise da borracha de silicone (n = 3).....	70
Tabela 11.	Comparação entre SoS-GFAAS e ICP-MS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Perfil de perda de massa de borracha natural (A) e de borracha de silicone (B), em função da temperatura.....	35
Figura 2.	Resíduos observados após aquecimento de, aproximadamente, 1 mg de borracha de silicone nas diferentes temperaturas. Escala em milímetros.....	36
Figura 3.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cr em 1 mg de borracha natural (—●—) e 500 pg de Cr em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	38
Figura 4.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu em 1 mg de borracha natural (—●—) e 1 ng de Cu em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	39
Figura 5.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Mn em 1 mg de borracha natural (—●—) e 250 pg de Mn em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	41
Figura 6.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Ni em 1 mg de borracha natural (—●—) e 250 pg de Ni em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	42
Figura 7.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em 1 mg de borracha natural (—●—) e 250 pg de Pb em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a	

	média e o desvio padrão (n = 3).....	43
Figura 8.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sb em 1 mg de borracha natural (—●—) e 500 pg de Sb em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	44
Figura 9.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sn em 1 mg de borracha natural (—●—) e 1 ng de Sn em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	46
Figura 10.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Zn em 1 mg de borracha natural (—●—) e 25 ng de Zn em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).....	47
Figura 11.	Intervalo de massa de borracha natural para Cr (A), Cu (B), Mn (C), Ni (D), Pb (E), Sb (F), Sn (G) e Zn (H). Linha horizontal representa a média; os valores para a média e o desvio padrão para cada elemento (em $\mu\text{g g}^{-1}$) são informados na figura.....	51
Figura 12.	Sinais atômicos em solução de referência (—), em borracha natural (—) e sinal de fundo em amostra sólida (—) para Cr (A), Cu (B), Mn (C), Ni (D), Pb (E), Sb (F), Sn (G) e Zn (H).....	53
Figura 13.	Variação do sinal de fundo para Cr (—☆—), Ni (—○—) e Sn (—□—) nos intervalos de temperatura em que foram avaliadas as temperaturas de pirólise e atomização para cada elemento (n = 3).....	55

- Figura 14.** Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em borracha de silicone (0,572 mg) utilizando corretor de fundo baseado no efeito Zeeman..... 61
- Figura 15.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 500 pg de Cr em solução de referência (A), com (—●—) e sem (—○—) 20 µg de Mg, e borracha de silicone, amostra S1, (B), com (—■—) e sem 20 µg de Mg (—□—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3)..... 63
- Figura 16.** Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em borracha de silicone sem (A) e com (B) adição de Mg. A: 0,451 mg de amostra, 0,4220 s de absorvância integrada, 1,23 µg g⁻¹ de Cr; B: 0,5905 mg de amostra, 0,5705 s de absorvância integrada, 1,27 µg g⁻¹ de Cr..... 66
- Figura 17.** Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em solução de referência. Massa de Cr: 500 pg; absorvância integrada 0,4010 s..... 67
- Figura 18.** Intervalo de massa de borracha de silicone usada para a determinação de Cr por SoS-GFAAS. A linha horizontal representa a média; os valores para média e desvio padrão (em µg g⁻¹) são informados na figura..... 69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS:	espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>atomic absorption spectrometry</i> .
ANVISA:	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
ASTM:	do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> .
BR:	borracha de poli-butadieno, do inglês <i>polybutadiene rubber</i> .
CRM:	material de referência certificado, do inglês <i>certified reference material</i> .
ETV-ICP-MS:	espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica, do inglês <i>electrothermal vaporization inductively coupled to plasma mass spectrometry</i> .
FAAS:	espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i> .
FMQ:	fluoroalquil metil silicone, do inglês <i>fluoroalkyl methyl silicone</i> .
FTIR:	espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> .
FVMQ:	fluoroalquil vinil metil silicone, do inglês <i>fluoroalkyl vinyl methyl silicone</i> .
GCMS:	cromatografia gasosa com espectrometria de massa, do inglês <i>gas chromatography mass spectrometry</i> .
GFAAS:	espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> .
HGAAS:	espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês <i>hydride generation atomic absorption spectrometry</i> .
ICP OES:	espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> .
ICP:MS:	espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> .
IIR:	butil-borracha, do inglês <i>isoprene with polyisobutylene rubber</i> .
IR:	borracha natural sintética, do inglês <i>isoprene rubber</i> .

ISO:	do inglês <i>International Organization for Standardization</i> .
LA-ICP-MS:	espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser, do inglês <i>laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry</i> .
LOD:	limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i> .
MQ:	metil silicone, do inglês <i>methyl silicone</i> (M do inglês <i>methyl</i> e Q do inglês <i>quartz</i> , matéria-prima para a obtenção do silício para a síntese da borracha de silicone).
NAA:	análise por ativação neutrônica, do inglês <i>neutron activation analysis</i> .
NR:	borracha natural, do inglês <i>natural rubber</i> .
p.a.	para análise.
PIXE:	emissão de raios-X induzidos por partículas, do inglês <i>particle induced X-ray emission</i>
PMQ:	fenil metil silicone, do inglês <i>phenyl methyl silicone</i> .
PTFE-PFA:	politetrafluoretileno-perfluoroalcóxido, do inglês <i>polytetrafluoroethylene perfluoroalkoxy</i> .
PVMQ:	fenil vinil metil silicone, do inglês <i>phenyl vinyl methyl silicone</i> .
RBS:	espectrometria por retro-espalhamento de Rutherford, do inglês <i>Rutherford backscattering spectrometry</i> .
RSD:	desvio padrão relativo, do inglês <i>relative standard deviation</i> .
SBR:	copolímero de estireno-butadieno, do inglês <i>styrene-butadiene rubber</i> .
SoS:	amostragem de sólidos, do inglês <i>solid sampling</i> .
SoS-GFAAS:	espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos, do inglês <i>solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> .
SR:	borracha de silicone, do inglês <i>silicone rubber</i> .
STPF:	do inglês <i>stabilized temperature platform furnace</i> .
VMQ:	vinil metil silicone, do inglês <i>vinyl methyl silicone</i> .
XRF:	espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês <i>X-ray fluorescence</i> .

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM BORRACHA NATURAL E DE SILICONE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE COM AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS

Autora: Fabiane Regina Bartz

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho foi proposto o uso da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn em borracha natural e Cr em borracha de silicone. A calibração foi realizada com soluções de referência. Para borracha natural, a correção de fundo foi realizada empregando uma lâmpada de deutério e não foi necessária a utilização de modificador químico para a determinação dos elementos. Para a determinação de Cr em borracha de silicone, Mg foi utilizado como modificador químico e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman foi necessário. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos mediante o método proposto e aqueles obtidos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, neste caso após decomposição da amostra por via úmida em sistema fechado (uma amostra de borracha natural também foi analisada por análise por ativação neutrônica). Resultados concordantes foram obtidos para a maioria das amostras e analitos. Até 5 e 1 mg de borracha natural e de silicone, respectivamente, puderam ser introduzidos no atomizador. Os limites de detecção obtidos foram 6,0; 2,8; 9,0; 0,45; 1,3; 6,0; 8,0 e 0,17 ng g⁻¹ para Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn e Zn, respectivamente, em borracha natural e 29 ng g⁻¹ para Cr em borracha de silicone. O desvio padrão relativo foi inferior a 17% para borracha natural e inferior a 20% para borracha de silicone.

ABSTRACT

DETERMINATION OF TRACE-ELEMENTS IN NATURAL AND SILICONE RUBBER USING SOLID SAMPLING GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Author: Fabiane Regina Bartz

Advisor: Érico Marlon de Moraes Flores

In this work the use of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn and Zn in natural rubber and Cr in silicone rubber was proposed. Calibration was carried out with reference solutions. For natural rubber, a deuterium background correction system was used and no chemical modifier was necessary for the elements determination. For Cr determination in silicone rubber, Mg was used as chemical modifier and background correction based on Zeeman-effect was necessary. The accuracy was checked by comparing the results obtained by the proposed method with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry, in this case after wet decomposition of the sample in closed vessels (a natural rubber sample was also analyzed by neutron activation analysis). Results were in agreement for most of samples and elements. Up to 5 and 1 mg of natural and silicone rubber, respectively, could be introduced in the atomizer. The limits of detection was 6.0, 2.8, 9.0, 0.45, 1.3, 6.0, 8.0 e 0.17 ng g^{-1} for Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn and Zn, respectively, in natural rubber and 29 ng g^{-1} for Cr in silicone rubber. The relative standard deviation was lower than 17% for natural rubber and lower than 20% for silicone rubber.

1. INTRODUÇÃO

A determinação de elementos-traço em polímeros é importante para a garantia das propriedades finais do produto¹ e a escolha da técnica analítica, adequada para este tipo de determinação, depende de fatores, tais como preparo da amostra, limite de detecção (LOD), interferências, tempo de análise, dentre outros.²

Dentre os polímeros, os elastômeros ou borrachas compreendem uma classe que merece destaque em função das propriedades mecânicas, principalmente elasticidade. As borrachas, natural e de silicone, são elastômeros utilizados como matéria-prima para uma infinidade de materiais.³ Dependendo da função para que as borrachas se destinem, uma série de aditivos pode ser incorporada durante o processo de obtenção podendo, por exemplo, aumentar a temperatura mínima e/ou máxima a que podem ser expostas.⁴ Outra característica das borrachas é o processo de vulcanização pelo qual elas são submetidas, onde a adição de enxofre ou peróxidos orgânicos, na presença de aceleradores, desfavorece a cristalização do produto final.³

A determinação de elementos-traço em borrachas, em função da adição destes aditivos e dos compostos utilizados no processo de vulcanização, e/ou dos contaminantes presentes como consequência deste processo, pode auxiliar na garantia das propriedades finais do produto, sejam elas relacionadas à pureza do material para aplicações na área médica ou relacionadas às propriedades mecânicas para aplicações especiais na indústria.⁵

Para a determinação elementar, técnicas que utilizam a amostragem de sólidos podem ser utilizadas, principalmente por ser uma alternativa que reduz as etapas analíticas, pois não é necessária a decomposição da amostra, o que reduz as chances de contaminação e/ou perdas de analito. Como etapa prévia à determinação dos analitos, apenas processos de secagem, cominuição, peneiramento e/ou homogeneização são necessários, sendo que estes

¹ LAMBERTY, A.; VANBORM, W.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001) 811-818.

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

⁴ TINKER, A. J.; JONES, K. P.; *Blends of natural rubber*. London: Chapman & Hall, 1998. 278 p.

⁵ KRISHEN, A.; SCHAFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.

processos também podem ser necessários quando da decomposição do material para análise. Como algumas borrachas são de decomposição relativamente difícil, a amostragem de sólidos pode ser a opção mais adequada para a determinação de elementos-traço.²

Dentre as técnicas que possibilitam a determinação de elementos-traço sem a necessidade de decomposição da amostra, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos (SoS-GFAAS) tem sido amplamente utilizada.² Além das vantagens associadas à amostragem de sólidos, esta técnica caracteriza-se pelos baixos LODs e possibilidade de calibração do equipamento mediante soluções de referência.⁶

Neste trabalho, foi proposto o uso da SoS-GFAAS para a determinação de Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn, Pb e Zn em borracha natural e de Cr em borracha de silicone, com a comparação dos resultados obtidos empregando a SoS-GFAAS com os obtidos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após decomposição das amostras por via úmida em sistema fechado. Uma amostra de borracha natural também foi analisada por análise por ativação neutrônica (NAA).

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Borracha natural

A borracha natural (NR) é um elastômero que contém como constituinte principal ou unidade polimérica o cis-1,4-poli(isopreno), $(-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$, possuindo peso molecular entre 200.000 a 500.000 g mol^{-1} . Está presente em mais de 1000 espécies de plantas, mas a principal fonte de NR no mundo é obtida da espécie *Hevea brasiliensis* (popularmente conhecida como seringueira).⁵ No extrato da seringueira, além da borracha natural, encontram-se outros compostos, tais como proteínas, açúcares e ácidos graxos, que atuam como antioxidantes e ativadores do processo de cura. Em geral, nesta mistura de constituintes extraíveis da seringueira, somente 30 a 40% é NR. Dentre os constituintes minerais naturalmente presentes podem ser citados K, P, Mg, Cu, Fe e Mn, que podem atuar como catalisadores nos processos de oxidação.³

A borracha natural sintética (IR) possui a mesma unidade polimérica da NR. Em função de ser sintetizada, não possui as proteínas, açúcares e ácidos graxos naturalmente presentes na borracha natural. Por isto, diversos componentes são adicionados durante o processo de cura da borracha natural sintética.³

Dentre as aplicações, destacam-se o uso da NR e IR como matéria-prima para pneus, isoladores, moldes, adesivos, luvas e dispositivos médicos, como, por exemplo, cateter.³ Para a obtenção de materiais com as propriedades desejadas (elevada pureza e/ou propriedades mecânicas especiais), estas borrachas podem ser misturadas com outros elastômeros, adquirindo, por exemplo, variações no grau de elasticidade e/ou processabilidade.⁴

Na obtenção de produtos contendo NR e/ou IR, pode ser necessária a incorporação de diversos aditivos, incluindo ativadores, antidegradantes, agentes antirreversão, agentes antiestáticos, fungicidas, agentes de sopro,

⁵ KRISHEN, A.; SCHAFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

⁴ TINKER, A. J.; JONES, K. P.; *Blends of natural rubber*. London: Chapman & Hall, 1998. 278 p.

agentes ligantes, desodorizantes, agentes de limpeza, compostos de enchimento, retardantes de chama, peróxidos, óleos petroquímicos, pigmentos, plastificantes, aditivos de processo, resinas, agentes de liberação, ceras, entre outros.³ A variedade destes aditivos, utilizados para o melhoramento das propriedades da NR e da IR, torna necessário o uso de técnicas analíticas adequadas para o controle dos teores destes aditivos e/ou dos contaminantes presentes nas borrachas, em função da utilização destes aditivos.⁵

Para reduzir a tendência à cristalização, as borrachas podem passar por um processo químico denominado vulcanização. A vulcanização polimérica ocorre quando as cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, processo conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada. Assim, produzem-se ligações entre cadeias gerando polímeros tridimensionais com alta massa molar, tornando a estrutura polimérica mais rígida. Em um dos processos mais comuns de vulcanização das borrachas, são adicionados de 2 a 3% de enxofre e de 0,2 a 1% de aceleradores na etapa de cura. Para a IR, as concentrações de enxofre são variadas, mas concentrações próximas de 30% aumentam significativamente a resistência química do material.³ A determinação de elementos-traço, presentes nas borrachas em função deste processo de vulcanização, pode ser importante quando estes elementos alteram as propriedades do produto acabado.⁵

2.2. Borracha de silicone

A borracha de silicone possui como unidade principal o grupamento poli(dimetilsiloxano), $[-(\text{CH}_3)\text{SiO}(\text{CH}_3)-]_n$, com peso molecular entre 300.000 e 700.000 g mol^{-1} . Esta borracha recebe a designação de MQ (metil silicone) pela norma ISO 1629:1995, quando possui apenas substituintes metílicos, ou seja, quando se trata de uma borracha metil poli(dimetilsiloxano). É possível, ainda, a substituição de parte destes grupamentos metílicos (< 0,5%) por substituintes vinílicos, neste caso recebendo como designação VMQ (vinil metil silicone). Quando há a substituição de 5 a 10% dos grupamentos metílicos por substituintes fenílicos este polímero recebe a designação de PMQ (fenil metil

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

⁵ KRISHEN, A.; SCHAFFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.

silicone) ou PVMQ (fenil vinil metil silicone). Nestes dois últimos casos, a resistência da borracha de silicone a baixas temperaturas é aumentada. Para o aumento da resistência a solventes, os grupamentos metílicos podem ser substituídos por substituintes fluoroalquila (recebendo, neste caso, a designação FMQ, fluoroalquil metil silicone; ou FVMQ, fluoroalquil vinil metil silicone). Porém, na indústria, quando a designação é geral, apenas recebe o nome de borracha de silicone (SR).³

Em geral, em comparação às demais borrachas, a SR possui maior resistência térmica. Goudie *et al.*⁷ observaram em seu trabalho que algumas borrachas de silicone podem ser expostas a 200 °C por um período de até um ano, sem alterações significativas de suas propriedades. A SR também é considerada como fisiologicamente inerte, motivo pelo qual é utilizada em muitas aplicações medicinais (neste caso, o material deve ser de elevada pureza). Caracteriza-se, ainda, por possuir propriedades isolantes superiores a de outros elastômeros.³ Além das aplicações na área médica, a borracha de silicone é importante na obtenção de produtos para a indústria da construção civil, farmacêutica, aeronáutica, eletroeletrônica, naval e automobilística.⁸

Para a melhoria das propriedades da SR, diversos aditivos são utilizados e um processo de vulcanização também é necessário. No caso deste elastômero, o processo de vulcanização pode ser realizado a altas temperaturas, com a adição de peróxidos orgânicos e de cargas (compostos inorgânicos, orgânicos ou metálicos que conferem propriedades específicas ao produto acabado), resultando na formação de pontes etilênicas entre as cadeias poliméricas, através da interação dos substituintes CH₃ ligados ao silício.⁹

Goudie *et al.*⁷ observaram que a resistência à elevada temperatura das borrachas de silicone é bastante afetada em função da presença de impurezas ou resíduos de catalisadores no produto final (incluindo os metais). Por isto, para a garantia das propriedades mecânicas e/ou pureza da SR, torna-se necessária a determinação de elementos-traço.

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

⁷ GOUDIE, J. L.; OWEN, M. J.; ORBECK, T.; A review of possible degradation mechanisms of silicone elastomers in high voltage insulation application. Midland: Dow Corning Corporation, 1998. 127 p.

⁸ MORTON, M.; *Rubber Technology*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 603 p.

⁹ *Manual for the rubber industry*, Development Section, Leverkusen: Bayer AG, 1993. CD-ROM.

2.3. Determinação de elementos-traço em polímeros ou aditivos para polímeros

A comunidade científica mundial recentemente teve seu interesse despertado para a determinação de elementos-traço em polímeros e, no Brasil, poucos grupos se dedicam à caracterização inorgânica dos diferentes materiais poliméricos, seja a matéria prima ou o seu produto final.² Apesar disto, esta determinação é muito importante para a garantia das propriedades finais do produto polimérico, como, por exemplo, pureza, elasticidade e resistência a baixas e/ou elevadas temperaturas.¹

Para a análise de polímeros, os métodos analíticos utilizados têm sido escolhidos em função dos equipamentos disponíveis em laboratório e do custo da análise. Este fato, associado à escassez de métodos oficiais de análise, dificulta a comparação de resultados entre as diferentes indústrias e órgãos reguladores.^{4,5}

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) possui regulamentação técnica para embalagens poliméricas que possuem contato com alimentos (Resolução n.º 105, de 1999).¹⁰ Neste documento, a NR está incluída na lista de polímeros permitidos para a produção de embalagens, sem restrição de quantidade. Os testes sugeridos para a análise destas embalagens envolvem ensaios de migração de elementos químicos, com variações na metodologia de acordo com o volume ao qual a embalagem se destina, alimento a ser armazenado, dentre outras. Algumas embalagens são tratadas com diferentes soluções extratoras (NaOH 1 mol l⁻¹, HNO_3 1 mol l⁻¹ e HCl 0,1 mol l⁻¹) e as concentrações limites são de 0,005% (m/m) para Hg, 0,01% m/m para Cd e Pb e 0,20% m/m para Zn.

No mesmo protocolo da ANVISA, ensaios de migração de elementos químicos são sugeridos para as embalagens e seus componentes, com simulantes de alimentos tais como água destilada, solução de ácido acético a 3% (v/v), solução de etanol a 15% (v/v) e azeite de oliva refinado, de acordo com o alimento em que a embalagem é acondicionada. O tempo de migração é

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

¹ LAMBERTY, A.; VANBORM, W.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001) 811-818.

⁴ TINKER, A. J.; JONES, K. P.; *Blends of natural rubber*. London: Chapman & Hall, 1998. 278 p.

⁵ KRISHEN, A.; SCHAFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.

¹⁰ AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução n.º 105, de 19 de maio de 1999*.

estabelecido de acordo com o alimento ao qual a embalagem se destina, temperatura em que será acondicionado e o tempo que ficará em contato com a embalagem. Elementos como Cr, Cu, Pb, Sb, Sn e Zn são determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS) na solução de migração, mas os limites de concentração permitidos não estão definidos para todos os analitos como, por exemplo, para Cu e Mn.¹⁰

Zenebon *et al.*¹¹ determinaram metais em 407 amostras de corantes e pigmentos utilizados como matéria-prima em embalagens poliméricas para alimentos, conforme prevê a Resolução 105/ANVISA. Do total, 5% estavam em desacordo com os limites estabelecidos por esta legislação para Cd, Pb e Zn. Também, foi observado que pigmentos constituídos por polissulfetos não respondem às condições de ensaio estabelecidas pela legislação, nem aos testes de recuperação realizados, uma vez que os sulfetos de chumbo formados só são solúveis em ácido diluído e a quente, o que não está previsto nesta metodologia. Devido a isto, os autores sugerem mudanças na resolução quanto à parte analítica, a fim de proporcionar maior confiabilidade à metodologia utilizada.

A Resolução RDC n.º 17/2008 da ANVISA, cita (dentre mais de 1000 aditivos) compostos de Cu, Mn, Sn e Zn como permitidos para a elaboração de embalagens poliméricas, com limites de migração de 5, 0,6, 0,006 e 25 mg kg⁻¹, respectivamente. Nesta lista de compostos não estão incluídas substâncias que podem estar presentes no produto final em função das impurezas devidas ao uso de sistemas catalíticos, tais como iniciadores, aceleradores, catalisadores, modificadores e desativadores de catalisadores, reguladores de peso molecular, inibidores de polimerização e agentes de oxidação/redução.¹²

Diferentemente da normativa descrita para a análise de amostras poliméricas, que prevê somente ensaios de migração, um pré-tratamento pode ser realizado para a decomposição da amostra, permitindo a transferência dos analitos para soluções aquosas, passíveis de serem analisadas por diferentes técnicas. Lamberty *et al.*¹ observaram que, neste caso, existe a possibilidade

¹⁰ AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução n.º 105, de 19 de maio de 1999.*

¹¹ ZENEBO, O. *et al.*; Revista do Instituto Adolfo Lutz **63** (2004) 56-62.

¹² AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução RDC n.º 17, de 17 de março de 2008.*

¹ LAMBERTY, A.; VANBORM, W.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001) 811-818.

de contaminação da amostra e perda de analito, o que pode levar a resultados inexatos.

A norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D4004,¹³ trata da determinação elementar em borracha. Neste documento é recomendado o uso da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para a determinação de Cu, Mn, Pb e Zn em borracha, após decomposição por via seca em mufla e dissolução das cinzas em solução de ácido clorídrico 6 mol l⁻¹. No caso da presença de halogênios e/ou sílica nas amostras (o teor destes não é mencionado), variações no método de decomposição devem ser observadas para a quantificação de Pb e Zn. No caso da concentração dos analitos ser inferior a 0,5%, a norma sugere a utilização de até 10 g de amostra para cada replicata.

Órgãos internacionais como FDA¹⁴ (U. S. Food and Drug Administration), por exemplo, recomendam a determinação de elementos químicos em produtos acabados à base de borracha de silicone e utilizados como implantes mamários, incluindo a determinação de As, Cr, Cu, Ni, Sb, Sn, Pb e Pt, sem mencionar uma concentração limite ou metodologia para o ensaio. A norma ISO (*International Organization for Standardization*) 14949:2001¹⁵ também prevê ensaios de pureza, com vistas à identificação de contaminantes em implantes de borracha de silicone para cirurgia, sendo mencionada a necessidade de quantificação dos seguintes elementos: Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn e Zr, com concentração limite de 10 µg g⁻¹, mas sem indicação do método de ensaio. Esta norma foi criada em resposta à necessidade de padronização da borracha de silicone destinada a implantes para cirurgia.

Atualmente, na área do desenvolvimento tecnológico, em controle de processo e qualidade, mais de 60 elementos devem ser determinados em concentrações que vão desde ng kg⁻¹ até %.¹ Alguns materiais de referência certificados (CRM) poliméricos já estão disponíveis para a verificação da exatidão dos resultados obtidos quando da determinação de elementos em amostras do gênero.

¹³ Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods D 4004-06, 2006.

¹⁴ U. S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration - Guidance for Industry and FDA Staff – Saline, Silicone Gel, and Alternative Breast Implants, 2006.

¹⁵ ISO 14949, *Implants for surgery - Two-part addition-cure silicone elastomers*, 2002.

¹ LAMBERTY, A.; VANBORM, W.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001) 811-818.

A escolha de uma técnica analítica adequada para a determinação de elementos em polímeros depende de vários fatores como, por exemplo, preparo da amostra, LOD das técnicas disponíveis, precisão, exatidão, faixa de concentração, interferências e tempo de análise.²

Dentre as técnicas utilizadas para a análise de material polimérico para a determinação de elementos-traço, destacam-se a FAAS, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS), a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a ICP-MS. Todas estas técnicas são classificadas como destrutivas, uma vez que a amostra é decomposta com reagentes apropriados (geralmente ácidos inorgânicos) e o extrato aquoso é analisado para a quantificação elementar.¹⁶

Diferentes métodos de decomposição da amostra estão descritos na literatura, destacando-se dentre eles a decomposição por via seca, fusão com reagentes inorgânicos, decomposição em bomba de combustão, decomposição à baixa temperatura com plasma de oxigênio, decomposição em frascos à alta pressão¹⁶ e, mais recentemente, a decomposição iniciada por radiação de micro-ondas.¹⁷⁻¹⁹

Também é possível quantificar elementos-traço em polímeros utilizando técnicas não destrutivas, como a espectrometria por fluorescência de raios-X (XRF),²⁰ a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS),²¹ a espectrometria por retro-espalhamento de Rutherford (RBS),²² a emissão de raios-X induzidos por partículas (PIXE)²³ e a NAA, sendo esta última caracterizada não somente pela elevada sensibilidade na análise, mas também pela complexidade de operação, elevado custo de obtenção e manutenção do equipamento, não estando disponível em muitos laboratórios.¹⁶

Outra técnica bastante difundida e que dispensa a decomposição da amostra para a determinação elementar é a espectrometria de absorção

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

¹⁶ ICROMPTON, R.; *Determination of additives in polymers and rubbers*, Shropshire: Rapra Technology 2007. 437 p.

¹⁷ FLORES, E. M. M. *et al.*; *Analytical Chemistry* **76** (2004) 3525-3529.

¹⁸ MORAES, D. P. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 1065-1071.

¹⁹ MORAES, D. P. *et al.*; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **397** (2010) 563-570.

²⁰ MANS, C. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 116-122.

²¹ SIMONS, C. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010) 40-43.

²² HELALA, A. I. *et al.*; *International Journal of Mass Spectrometry* **221** (2002) 139-146.

²³ VAN KAN, J. A.; VIS, R. D.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **109-110** (1996) 85-93.

atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos (SoS-GFAAS). Além das vantagens associadas à análise de amostras sólidas (como a não perda de analito e/ou contaminação que podem ocorrer na etapa de decomposição), destacam-se a os baixos valores de LOD e a possibilidade de calibração do equipamento com soluções de referência.

2.4. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem de sólidos

Boris L'vov²⁴ foi o primeiro a sugerir a vaporização de uma substância em uma plataforma de grafite para a análise quantitativa baseada no espectro de absorção atômica. O método proporcionou elevada sensibilidade e a eliminação dos efeitos da composição da amostra nos resultados analíticos.

A partir disto, diversos pesquisadores trabalharam no sentido de desenvolver acessórios para a amostragem de sólidos (SoS), observando sempre a dificuldade de introdução da amostra no sistema de atomização convencional.²⁵ Esta dificuldade fez com que a análise de suspensões fosse preferida, já que alia as vantagens da análise por SoS com a possibilidade de utilização do sistema convencional de introdução de amostras líquidas. Porém, problemas associados à sedimentação do material de análise e à extração e distribuição do analito entre as duas fases, fizeram com que estudos sobre sistemas de introdução de amostras sólidas fossem retomados.²⁵⁻²⁷

Paralelamente à determinação de elementos por SoS, melhorias foram realizadas nos espectrômetros de GFAAS, contribuindo para a solidificação da SoS-GFAAS. Inicialmente, a plataforma de L'vov passou a ser utilizada juntamente com o tubo de grafite, objetivando homogeneidade de temperatura durante os processos de aquecimento da amostra. Antes disso, foi relatado em 1981 um conjunto de condições que contribuíram para o desempenho da técnica. Estas condições foram chamadas de STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), e estão baseadas na aplicação de uma elevada taxa de aquecimento durante a etapa de atomização, interrupção do fluxo de argônio

²⁴ L'VOV, B. V.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **17** (1961) 761-770.

²⁶ CAL-PRIETO, M. J. *et al.*; *Talanta* **56** (2002) 1-51.

²⁵ WELZ, B.; *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 2081-2094.

²⁷ VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L.; *Applied Spectroscopy Reviews* **41** (2006) 377-400.

durante a atomização da amostra, emprego de uma eletrônica rápida para a aquisição dos sinais atômicos, integração do sinal em área de pico, uso de grafite pirolítico recobrando os tubos, uso de modificadores químicos e utilização de um sistema de correção de fundo eficiente.²⁸

O desenvolvimento de técnicas que possibilitassem a amostragem de sólidos também foi requerido, dentre outros motivos, pela necessidade de determinação de contaminantes em materiais de alta pureza, principalmente em função da exigência de uma técnica que reduzisse as chances de contaminação da amostra e que possuísse um baixo LOD.²⁵

A instrumentação existente para a análise por SoS-GFAAS permite a introdução da amostra automaticamente ou através de um acessório manual, com balança integrada para a etapa de pesagem do material de análise. A própria plataforma de grafite do forno é utilizada para suportar a amostra e uma pinça metálica é utilizada para transferir a plataforma da balança até o atomizador.^{6,29}

Atualmente, os sistemas comerciais de introdução de amostra no atomizador são utilizados para a determinação de diversos elementos em materiais como: nitreto de alumínio,³⁰ nanotubos de carbono,³¹ nitreto de silício,³² sulfato de bário,³³ catalisadores,³⁴ suplemento alimentar,³⁵ dióxido de zircônio,³⁶ carbetos de silício,³⁷ pentóxido de nióbio,³⁸ tungstênio,³⁹ titânio,⁴⁰ fluoreto de cálcio,⁴¹ óxido de alumínio,⁴² tântalo,⁴³ silicato de molibdênio,⁴⁴ grafite,⁴⁵ ligas de níquel,⁴⁶ entre outros.

Neste caso, poucas etapas prévias à quantificação são necessárias para a análise de amostras sólidas por SoS-GFAAS, como secagem, cominuição,

²⁸ WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941 p.

²⁵ WELZ, B.; *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 2081-2094.

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

²⁹ BELARRA, M. A. *et al.*; *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.

³⁰ MATTOS, J. C. P. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011) 637-643.

³¹ MELLO, P. A. *et al.*; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **22** (2011) 1040-1049.

³² MATTOS, J. C. P.; FLORES, E. M. M.; KRIVAN, V.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** (2008) 931-937.

³³ BOLSAN, R. C. *et al.*; *Talanta* **74** (2007) 119-124.

³⁴ RODRIGUES, L. F. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 933-938.

³⁵ FLORES, E. M. M. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 687-692.

³⁶ KRIVAN, V.; JANICKOVA, P.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382** (2005) 1949-1957.

³⁷ KRIVAN, V.; SCHÄFFER, U.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **371** (2001) 859-866.

³⁸ KRIVAN, V.; HUANG, M. D.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **368** (2000) 227-234.

³⁹ KRIVAN, V.; ORNUNG, M.; *Analytical Chemistry* **70** (1998) 3444-3451.

⁴⁰ KRIVAN, V.; HUANG, M. D.; *Analytical Chemistry* **70** (1998) 5312-5321.

⁴¹ SCHRON, W. *et al.*; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361** (1998) 106-109.

⁴² KRIVAN, V.; LUCIC, M.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 1133-1139.

⁴³ KRIVAN, V.; FRIESE, K., C.; SCHUIERER, O.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **51** (1996) 1223-1233.

⁴⁴ DOCEKAL, B.; KRIVAN, V.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **50** (1995) 517-526.

⁴⁵ KOSHINO, Y.; NARUKAWA, A.; *Analyst* **118** (1993) 827-830.

⁴⁶ MICHEL, R. G. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **45** (1990) 903-915.

peneiramento, etc., sendo que estas etapas também podem ser necessárias quando se realiza a decomposição do material de análise por via úmida.^{6,29}

Resumidamente, a técnica de SoS-GFAAS caracteriza-se pela rapidez com que se obtém os resultados, utilização de pequena quantidade de amostra, por possuir baixos LODs, menor chance de erros analíticos e menor geração de resíduos, já que não utiliza grandes volumes de reagentes (muitas vezes tóxicos).²⁹

2.4.1. Influência da massa de amostra e tamanho de partícula

Materiais sólidos são naturalmente heterogêneos e cominuição, peneiramento e homogeneização geralmente são necessários para aumentar o grau de homogeneidade. O método mais usado para a avaliação do grau de homogeneidade de um constituinte em uma dada amostra é a análise estatística de sucessivas determinações de pequenas massas do material de análise.⁴⁷

A precisão dos resultados obtidos nas análises por SoS-GFAAS pode ser menor em função da massa de amostra utilizada para a quantificação do analito, que é, geralmente, de 0,5 a 2 mg.²⁹ Os CRMs utilizados para verificar a exatidão dos resultados muitas vezes, possuem homogeneidade garantida somente para massas superiores a 100 mg.⁴⁸ Por isto, valores de desvio padrão relativo (RSD) no intervalo de 10 a 20% podem ser considerados normais quando se emprega SoS-GFAAS. Belarra *et al.*²⁹ sugerem que se avalie o intervalo de massa de amostra usada na análise por SoS-GFAAS, já que a exatidão e precisão dos resultados dependem da massa utilizada.

Kashiki e Oshima⁴⁹ observaram relação direta entre tamanho de partícula da amostra e o sinal de absorvância, na determinação de metais por SoS-GFAAS, concluindo que a redução do tamanho de partícula pode contribuir para a homogeneidade de distribuição dos analitos no material de análise.

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

²⁹ BELARRA, M. A. *et al.*; *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.

⁴⁷ ROSSBACH, M.; GROBECKER, K.; *Accreditation and Quality Assurance* **4** (1999) 498-503.

⁴⁸ ZEISLER, R.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **360** (1998) 376-379.

⁴⁹ KASHIKI, M.; OSHIMA, S.; *Analytica Chimica Acta* **51** (1970) 387-392.

Kurfürst⁶ também observou que o analito pode estar distribuído de forma diferente devido ao tamanho de partícula da amostra e/ou por haver segregação de certa fração das partículas. Neste caso, quando massas muito pequenas são utilizadas na quantificação de elementos-traço, por exemplo, partículas grandes, conhecidas como *nuggets*, podem conter o analito em concentração maior do que no restante da amostra.

Para a redução do tamanho das partículas da amostra, equipamentos de cominuição tais como moinhos criogênicos, mecânicos e a jato de ar podem ser utilizados, contribuindo para a obtenção de resultados de concentração mais precisos.^{6,47,48}

Belarra *et al.*⁵⁰ reduziram o RSD dos resultados de 41,4 para 17,4% na análise de uma amostra de arroz, após etapas de moagem e peneiramento. Langmyhr⁵¹ reduziu o RSD de 232 para 6,7% após redução do tamanho das partículas de uma amostra de sulfato de ferro a 10 µm na determinação de Hg com concentração aproximada de 1 mg kg⁻¹. Sendo assim, a redução do tamanho de partícula de uma dada amostra pode contribuir com a obtenção de resultados mais precisos por SoS-GFAAS, mesmo empregando massas menores que 100 mg.⁴⁸

2.4.2. Calibração

Em função da influência da matriz da amostra na análise por SoS-GFAAS, a etapa de calibração merece destaque especial.⁶ A intensidade e o perfil do sinal atômico dependem da taxa de formação dos átomos livres, que por sua vez, é dependente da temperatura, das reações que podem ocorrer no atomizador e da composição da amostra.⁵² Idealmente, o material utilizado para a etapa de calibração e a amostra devem ter composição idêntica e concentração similar do analito. Nem sempre CRMs com matriz similar ao da amostra estão disponíveis e, quando se utilizam estes materiais para a calibração do equipamento, o custo da análise torna-se mais elevado.⁵³

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

⁴⁷ ROSSBACH, M.; GROBECKER, K.; *Accreditation and Quality Assurance* **4** (1999) 498-503.

⁴⁸ ZEISLER, R.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **360** (1998) 376-379.

⁵⁰ BELARRA, M. A.; RESANO, M.; CASTILLO, J. R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 489-494.

⁵¹ LANGMYHR, F. J.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **322** (1985) 654-656.

⁵² VANHAECKE, F. *et al.*; *Analytical Chemistry* **72** (2000) 4310-4316.

⁵³ BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **6** (1991) 353-374.

Como o uso de soluções de referência possui grandes vantagens, seja em função da elevada disponibilidade, facilidade de preparo e manipulação e baixo custo, além da homogeneidade, esforços têm sido feitos para possibilitar o seu uso na calibração do equipamento. Sabe-se que o mecanismo de atomização do elemento na solução de referência e na amostra sólida pode ser diferente, e perfis de sinais diferentes podem ser obtidos.^{6,29}

Neste sentido, a possibilidade de integração dos sinais atômicos em área, ao invés da altura do pico, e a utilização de modificadores químicos possibilitam a obtenção de melhores resultados para os analitos em amostras sólidas analisadas diretamente, após calibração do equipamento de GFAAS com soluções de referência.⁶

2.4.3. Modificadores químicos

O conceito de modificador químico foi formulado por Ediger⁵⁵ em 1975: *“Modificadores químicos podem ser definidos como compostos que são introduzidos no atomizador simultaneamente com a amostra e diminuem drasticamente os efeitos da matriz”*.

O mecanismo de ação da maioria dos modificadores está baseado na remoção da matriz da amostra durante a etapa de pirólise, com a permanência dos compostos do analito no atomizador. Para isto, deve haver conversão da matriz em compostos mais voláteis ou a diminuição da volatilidade do analito, viabilizando a utilização de temperaturas de pirólise mais elevadas.⁵⁶

Dentre as características desejadas para um modificador químico, destacam-se:⁵⁷

- ser efetivo para um grande número de elementos nas suas diferentes formas;
- não fornecer elevado sinal de fundo;
- não diminuir a vida útil do tubo de grafite;
- não ser um composto contendo um elemento determinado rotineiramente;

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

²⁹ BELARRA, M. A. *et al.*; *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.

⁵⁵ EDIGER, R. D.; *Atomic Absorption Newsletter* **14** (1975) 127-130.

⁵⁶ VOLYNSKII, A., B.; *Journal of Analytical Chemistry* **58** (2003) 905-921.

⁵⁷ WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; *Spectrochimica Acta Part B* **11** (1986) 1157-1165.

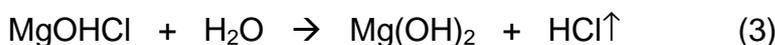
- estar disponível em alta pureza;
- apresentar baixa toxicidade;
- possuir estabilidade ao ser armazenado;
- apresentar baixo custo.

O número de compostos que são utilizados como modificadores é bastante grande, mas os mais versáteis e efetivos fazem parte dos seguintes grupos:⁵⁷

- ácido nítrico, ácido oxálico e os correspondentes sais de amônio;
- nitratos metálicos (exceto metais do grupo da platina);
- fosfatos de amônio;
- carbetos de elevado ponto de fusão;
- compostos orgânicos, incluindo ácido ascórbico, ácido etilenodiaminotetracético e seus sais;
- íons de metais de transição com elevado potencial de oxidação (sais de W(VI), Mo(VI), Zr(IV));
- compostos do grupo da platina (exceto ósmio).

Dentre estes grupos, o grupo dos nitratos metálicos é bastante numeroso e inclui os nitratos de níquel, magnésio, cálcio e elementos terras-raras, sendo os dois primeiros os de maior aplicação. O mecanismo de ação deste grupo de modificadores está baseado em dois processos:⁵⁶

1) A eliminação do cloro da amostra na etapa de pirólise como resultado de reações de troca:



Os processos de hidrólise térmica das reações (2) e (3) ocorrem na etapa de pirólise, como resultado da interação do cloreto de magnésio (ou níquel) com os resíduos de água no atomizador.⁵⁶

2) A estabilização de compostos de muitos elementos no atomizador como resultado de suas interações com óxidos obtidos conforme reação (4). Neste caso, o óxido de magnésio resultante apresenta-se numa superfície

⁵⁷ WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; *Spectrochimica Acta Part B* **11** (1986) 1157-1165.

⁵⁶ VOLYNSKII, A., B.; *Journal of Analytical Chemistry* **58** (2003) 905-921.

elevada sobre a plataforma de grafite, na qual são adsorvidos compostos dos analitos, sendo estes retidos até temperaturas mais elevadas. Tsalev *et al.*⁵⁸ observaram que perdas de compostos voláteis dos analitos da amostra são eliminadas em função da inclusão destes compostos nos cristais dos óxidos não voláteis, obtidos pelas reações do modificador químico. Este mecanismo de inclusão de compostos também foi confirmado por outros autores.⁵⁹⁻⁶¹ Sendo assim, os óxidos formados a partir dos nitratos seriam a forma mais ativa destes modificadores, pois a maioria dos nitratos inorgânicos se decompõe em temperaturas relativamente baixas, formando óxidos.

O $Mg(NO_3)_2$ é também o modificador recomendado pela PerkinElmer⁶² para a determinação de Co, Cr e Mn e também foi utilizado para a determinação de Ni em cabelo.⁶³ Juntamente com paládio e ródio, o $Mg(NO_3)_2$ foi usado por diversos autores para a determinação de diversos elementos.^{57,64}

Os mecanismos de ação dos demais grupos de modificadores não serão abordados neste trabalho, mas revisão completa dos mecanismos de todos os compostos dos grupos pode ser consultada no trabalho de Volynskii.⁵⁶

É importante ressaltar que, por vezes, a otimização do programa de aquecimento do atomizador pode proporcionar uma seletiva vaporização do analito, sem a necessidade do uso de modificadores químicos. Assim, evitam-se as desvantagens associadas à possíveis contaminações devidas à estes como, por exemplo, o aumento do sinal do branco.⁶

2.4.4. Sistemas de correção de fundo

A absorção da radiação no atomizador pode não ocorrer somente em função da absorção específica do analito, pois moléculas gasosas também podem atenuar a radiação específica do elemento, proveniente da fonte, bem como partículas presentes no atomizador podem causar o espalhamento desta

⁵⁸ TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; MANDJUKOV, P. B.; *Spectrochimica Acta Reviews* **13** (1990) 225-274.

⁵⁹ MOFOLO, R. M. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2001) 375-381.

⁶⁰ LIANG, Z. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7** (1992) 1019-1028.

⁶¹ DITTRICH, K; FUCHS, H.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **5** (1990) 39-43.

⁶² The THGA Graphite Furnace: *Techniques and Recommended Conditions*, Überlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer, 1991.

⁶³ BERMEJO-BARRERA, P. *et al.*; *Analytica Chimica Acta* **349** (1997) 319-325.

⁵⁷ WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; *Spectrochimica Acta Part B* **11** (1986) 1157-1165.

⁶⁴ THOMAIDIS, N. S. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11** (1996) 31-36.

⁵⁶ VOLYNSKII, A., B.; *Journal of Analytical Chemistry* **58** (2003) 905-921.

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

radiação. Sendo assim, um dos parâmetros medidos em AAS é a absorção total (a específica do analito e a não específica).²⁸

A absorção não específica, denominada também de atenuação ou sinal de fundo, pode ser medida por sistemas de correção de fundo, permitindo que, através de um cálculo de subtração (absorção da radiação total - absorção da radiação não específica), seja obtido o valor de absorção atômica referente ao analito. Para obter dados referentes à absorção da radiação não específica, podem ser utilizados uma fonte contínua (lâmpada de deutério) ou correção de fundo baseado no efeito Zeeman.²⁸

No equipamento de AAS, a fenda de saída do monocromador isola a linha analítica do espectro emitido pela fonte de radiação específica do elemento. Os átomos do analito, que estão no estado fundamental e na forma de vapor no atomizador, absorvem a radiação proporcionalmente à concentração dos elementos absorventes presentes. Uma faixa de radiação correspondente à fenda de saída (0,2 nm, por exemplo) também é isolada do espectro emitido pela lâmpada de deutério e apenas uma faixa de comprimento de onda muito estreita é atenuada pelos átomos do analito (representando, no máximo, 1 a 2% da radiação que passa pela fenda de saída, podendo por isto ser desconsiderada). Já o fundo atenua a radiação da linha específica e a da lâmpada de deutério em mesmo grau e a razão entre esta atenuação em cada faixa não muda. Sendo assim, é possível obter o valor da radiação não específica com a utilização da lâmpada de deutério.²⁸

Apesar da correção de fundo empregando uma lâmpada de deutério apresentar limitações (como a necessidade de medida de absorção total e atenuação ao mesmo tempo e fontes de mesma intensidade e geometria, dentre outros), os demais corretores disponíveis comercialmente também apresentam limitações, e sua escolha deve ser avaliada.

A correção de fundo baseada no efeito Zeeman consiste no desdobramento dos níveis de energia nos átomos sob um campo magnético, o que resulta na separação das linhas espectrais e, em casos mais simples, esta separação ocorre em três componentes: um componente central denominado π , cuja energia e frequência não são alteradas em relação ao comprimento de

²⁸ WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941 p.

onda original, e em dois componentes denominados σ^+ e σ^- , com comprimento de onda igualmente distanciado do original. O deslocamento dos componentes σ^+ e σ^- , da linha espectral original, depende da intensidade do campo magnético aplicado sobre o vapor atômico. A relação percentual da intensidade das energias dos três componentes é $\sigma^+ : \pi : \sigma^-$ (25: 50: 25).²⁸

Assim como as linhas espectrais podem ser desdobradas em componentes em função do campo magnético aplicado, a radiação também pode ser polarizada. Nesta polarização, o componente π se situa linearmente no sentido paralelo ao campo magnético e os componentes σ se situam na direção perpendicular do campo magnético.²⁸

A disposição do magneto em um equipamento de GFAAS, montado na fonte de radiação ou no atomizador, longitudinal ou perpendicularmente em relação ao feixe de radiação, e o tipo de campo magnético aplicado, constante ou alternado, fornecem diferentes configurações que atribuem diferentes aplicações para o corretor de fundo baseado no efeito Zeeman.²⁸

Em GFAAS, o magneto localizado no atomizador é preferido em relação ao sistema que possui o magneto posicionado na fonte, porque não necessita de fonte de emissão especial, podendo ser utilizadas as lâmpadas de cátodo oco convencionais.²⁸

Quando o campo magnético é aplicado no atomizador e perpendicularmente à fonte de radiação, um polarizador fixo orientado num plano perpendicular ao campo magnético faz com que o componente π seja excluído e somente os componentes σ absorvem a radiação provinda da fonte. Esta radiação absorvida é equivalente ao sinal de fundo. Quando o campo magnético é desligado, a radiação absorvida é resultante da absorção atômica e sinal de fundo (absorção total), pois os componentes não são desdobrados. A diferença de absorção obtida com o campo magnético desligado (absorção total) e ligado (absorção de fundo) fornece a radiação específica absorvida pelo analito.²⁸

Quando o campo magnético é aplicado no atomizador e longitudinalmente à fonte de radiação, a absorção de fundo também é medida quando o magneto está ligado, e não é necessária a utilização de um

²⁸ WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941 p.

polarizador ou qualquer outro componente óptico adicional para exclusão do componente π . Isto acontece porque uma onda eletromagnética não é capaz de se propagar na direção de um vetor elétrico e o componente π (paralelo ao campo magnético e à fonte de radiação) desaparece. Já com o campo magnético longitudinal desligado, a absorção total é medida e a diferença de absorção é também obtida com o campo magnético desligado (absorção total) e ligado (absorção de fundo).²⁸

De um modo geral, o corretor de fundo baseado no efeito Zeeman é preferido porque não requer uma fonte de radiação adicional e porque é capaz de corrigir a absorção devido a fundo estruturado.²⁸

2.5. Análise elementar em polímeros

Diversos compostos são adicionados aos materiais poliméricos para melhoria das características de processamento, modificando e melhorando as propriedades do produto de acordo com a aplicação desejada. A seleção destes aditivos pode ser feita com base em restrições de processo e função do produto acabado.^{3,65}

A presença de inorgânicos e orgânicos em borrachas pode ser em função dos compostos utilizados na obtenção e processamento das mesmas,³ onde se destacam, dentre outros:

a) compostos de Zn no controle da taxa de vulcanização, no aumento da condutividade térmica da matéria-prima durante o processo de cura, como agente antirreversão do processo de vulcanização, como pigmento para produção de borracha branca ou como reagente na produção de borrachas coloridas com pigmentos orgânicos;

b) compostos de Pb como ativadores do processo de vulcanização e como contaminantes do óxido de zinco;

c) compostos de Cu e Mn como catalisadores no processo de vulcanização. Compostos de cobre orgânico também são utilizados na produção de borracha azul.

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

⁶⁵ HEMMERLIN, M.; MERMET, J. M.; *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996) 579-589.

d) compostos de Sb como retardantes de chama, diminuindo a velocidade de queima e a formação de fumaça durante o processo de obtenção das borrachas;

e) compostos de Sn, Pb e Zn como estabilizantes térmicos.

f) compostos de Ni e Cr como pigmento verde e amarelo.

Compostos de Cd, Pb, Sn e Zn são adicionados ao material polimérico devido à ação estabilizante a radiação ultravioleta.⁶⁵ Além disso, compostos inorgânicos podem estar presentes nas borrachas como contaminantes dos aditivos utilizados no processamento e obtenção dos elastômeros.⁵

A concentração destes compostos pode variar de traços até percentual e, para o controle da concentração destes aditivos e/ou contaminantes, é realizada a análise do material polimérico e, muitas vezes, a rapidez na obtenção destes resultados de concentração é muito importante.³⁻⁵

Para a determinação de elementos-traço em polímeros, métodos de amostragem direta de sólidos podem reduzir as etapas analíticas. Além disso, polímeros são caracterizados por sua difícil decomposição e a análise direta resulta em um tempo menor de análise e menor manipulação da amostra, reduzindo o risco de contaminação e perda de analito. Embora existam alguns problemas que dificultam a aplicação de técnicas que analisem sólidos diretamente como, por exemplo, a falta de homogeneidade da amostra, efeitos da matriz e dificuldade de obtenção de padrões sólidos, muitos autores têm utilizado a amostragem de sólidos com sucesso.^{2,66-74}

Belarra *et al.*⁶⁶ determinaram Sn em poli(cloreto de vinila) utilizando a técnica de SoS-GFAAS (sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério). Os autores observaram que o material possuía em sua constituição, além de Sn, mais de 50% de cloreto, o que favoreceu a formação do composto

⁶⁵ HEMMERLIN, M.; MERMET, J. M.; *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996) 579-589.

⁵ KRISHEN, A.; SCHAFFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.

³ SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

⁴ TINKER, A. J.; JONES, K. P.; *Blends of natural rubber*. London: Chapman & Hall, 1998. 278 p.

⁶⁶ BELARRA, M. A. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 787-795.

⁶⁷ RESANO, M. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18** (2003) 1477-1484.

⁶⁸ WOLF, R. E.; THOMAS, C.; BOHLKE, A.; *Applied Surface Science* **127-129** (1998) 299-303.

⁶⁹ RESANO, M. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15** (2000) 1383-1388.

⁷⁰ RESANO, M. *et al.*; *Analytica Chimica Acta* **571** (2006) 142-149.

⁷¹ DOBNEY, M. A. *et al.*; *Analytica Chimica Acta* **423** (2000) 9-19.

⁷² BICHINHO, K. M. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60** (2005) 599-604.

⁷³ NOMURA, D. H. *et al.*; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **244** (2000) 61-65.

⁷⁴ SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 9-13.

SnCl₂ durante a etapa de pirólise. Como o ponto de ebulição deste composto é de 652 °C, os autores observaram a redução do sinal de absorvância integrada do Sn. Devido a isto, paládio (20 µg) foi utilizado como modificador químico e foram necessárias duas etapas de pirólise (600 e 1400 °C) para a obtenção de resultados concordantes. A calibração do equipamento foi feita com padrões aquosos e até 0,25 mg de amostra foi analisado. Os resultados de concentração de Sn nas amostras foram concordantes com os obtidos por FAAS, neste caso após decomposição da amostra por via úmida, sendo que o RSD entre as medidas foi 8,4%.

A concentração de Pd foi determinada por SoS-GFAAS (sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério), em uma amostra de policetona alifática comercialmente conhecida como *Carilon*. A massa de amostra variou de 0,5 a 2,0 mg e foram utilizadas soluções de referência aquosas para a calibração, sem a necessidade de modificadores químicos.⁶⁷ A matriz da amostra foi removida à temperatura de pirólise de 1200 °C, e a atomização foi realizada a 2400 °C. Os sinais de fundo foram considerados desprezíveis e a utilização de argônio durante a etapa de atomização ampliou o intervalo de concentração de Pd possível de ser determinada. Os autores observaram que os desvios entre as medidas não foram maiores em função da utilização de fluxo de argônio no tubo de grafite durante a etapa de atomização. Os resultados de concentração obtidos foram comparados com os obtidos por GFAAS, após decomposição da amostra por via úmida, e testes estatísticos indicaram diferença não significativa. O RSD obtido por SoS-GFAAS foi 7,8%.

Wolf *et al.*⁶⁸ utilizaram a técnica LA-ICP-MS para análise semiquantitativa, com a determinação de Al, Ba, Cr, Fe, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn, Zr em amostras poliméricas. Resultados com diferenças de até 30% foram observados quando comparados com os obtidos por ICP-OES, neste caso após decomposição das amostras. A técnica utilizada foi considerada ideal para a análise semiquantitativa, já que na análise por ICP OES foram necessários três métodos de decomposição para a quantificação de todos os elementos. Os autores também destacaram a ampla faixa de trabalho na análise por LA-ICP-MS, sendo possível quantificar os analitos em concentrações de 10 até 10000 µg g⁻¹.

⁶⁸ WOLF, R. E.; THOMAS, C.; BOHLKE, A.; *Applied Surface Science* **127-129** (1998) 299-303.

A determinação simultânea de Co, Mn, P e Ti em poli(tereftalato de etileno) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) foi feita por Resano *et al.*⁶⁹ A calibração foi feita mediante a adição de analito e/ou padrões sólidos. A calibração com padrões aquosos forneceu somente resultados semiquantitativos. Foi utilizado paládio (1 µg) como modificador químico e o intervalo de massa de amostra empregada foi de 0,5 a 1,0 mg. Duas etapas de pirólise foram utilizadas (a 600 e 1300°C) e a temperatura de atomização utilizada foi de 2700 °C. Os resultados foram comparados com os obtidos na análise por ICP-OES (após decomposição por via úmida) e XRF.

A concentração de Ag foi determinada em polipropileno por SoS-GFAAS sendo utilizado sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman. Os autores utilizaram 0,15 a 0,5 mg de amostra e 5 µg de Pd como modificador químico. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram 800 e 1800 °C, respectivamente. A calibração foi feita com solução aquosa, o LOD foi 2 ng g⁻¹ e o RSD foi 10%. Os resultados foram comparados com os obtidos por FAAS, neste caso as amostras foram decompostas, demonstrando boa concordância. Para a análise das amostras com elevada concentração de Ag, os autores utilizaram o modo de menor sensibilidade, denominado *3-field*, e vazão de argônio durante a etapa de atomização para a redução da sensibilidade. Nestas condições, até 1000 µg de Ag podem ser quantificados.⁷⁰

Resano *et al.*⁶⁹ utilizaram a SoS-GFAAS, com sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério para a determinação de P em polietileno e polipropileno. As amostras foram cortadas com uma faca de cerâmica e introduzidas no forno na forma de uma suspensão com paládio e ácido ascórbico (modificadores químicos). A faixa de trabalho foi de 20 a 7500 ng de P. Também foi utilizada vazão de argônio durante a etapa de atomização, que variou de acordo com a sensibilidade desejada. O RSD foi de 10% e 15 min foram necessários para cada determinação. A calibração foi realizada com padrões aquosos e, segundo os autores, isto foi uma vantagem em relação à determinação por ETV-ICP-MS.

⁶⁹ RESANO, M. *et al.*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry **15** (2000) 1383-1388.

⁷⁰ RESANO, M. *et al.*; *Analytica Chimica Acta* **571** (2006) 142-149.

⁶⁹ RESANO, M. *et al.*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry **15** (2000) 1383-1388.

Dobney *et al.*⁷¹ utilizaram a LA-ICP-MS para verificar a distribuição de aditivos inorgânicos (Cd, Hg e Pb) em amostras de polietileno. O RSD dos resultados obtidos foi em torno de 25%. No entanto, o trabalho foi considerado adequado para o estudo da distribuição dos analitos no polietileno.

A determinação de resíduos de catalisadores metálicos em polietileno por XRF foi realizada por Bichinho *et al.*⁷² Padrões sintéticos sólidos dopados com os elementos de interesse foram utilizados para a calibração do equipamento. Os autores observaram baixos LODs para os analitos, com valores de 12 mg kg⁻¹ para Mg, 0,8 mg kg⁻¹ para Ti, 1,6 mg kg⁻¹ para Cr, 1,2 mg kg⁻¹ para Zr e 1,9 mg kg⁻¹ para V.

Nomura *et al.*⁷³ determinaram As, Br, Cd, Co, Cr, Sb, Sc, Se, Ti e Zn por NAA em diferentes materiais poliméricos utilizados em embalagens alimentícias e soluções de diferentes concentrações (multi ou mono-elementares) foram utilizadas para calibração do equipamento. As soluções de referência foram adicionadas sobre um pedaço de papel filtro Whatman nº 41, sendo este acondicionado em uma embalagem de polietileno e irradiado juntamente com as amostras na análise por NAA. A precisão dos resultados foi sempre menor que 13% e resultados exatos foram obtidos para As, Ba, Br, Cd, Cl, Cr, Hg e Sb na análise de CRM de polietileno. Resultados similares também foram obtidos por NAA na análise dos materiais poliméricos quando outro laboratório realizou as determinações de Ba, Br, Cd, Co, Cr, Sb, Sc e Zn. No mesmo trabalho, foi realizado um estudo da distribuição dos elementos nas embalagens alimentícias. Os autores observaram uma distribuição diferente de Zn e Sc em polietileno e elevadas concentrações de Sb (até 200 mg kg⁻¹) em poli(tereftalato de etileno). Também foram observadas concentrações elevadas de Cd (até 103 mg kg⁻¹) e Ti (até 1,28%) nos materiais poliméricos de coloração amarela e opaca, respectivamente, sendo isto justificado em função dos pigmentos utilizados na produção destas embalagens.

Os elementos As, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Sc, Se, Sn e Zn, foram determinados por NAA em polímeros metalizados.⁷⁴ Os padrões foram

⁷¹ DOBNEY, M. A. *et al.*; *Analytica Chimica Acta* **423** (2000) 9-19.

⁷² BICHINHO, K. M. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60** (2005) 599-604.

⁷³ NOMURA, D. H. *et al.*; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **244** (2000) 61-65.

⁷⁴ SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 9-13.

preparados seguindo o trabalho de Nomura *et al.*⁷³ e um CRM foi utilizado para verificar a exatidão dos resultados. As concentrações dos analitos nas amostras analisadas variaram no intervalo de $\mu\text{g kg}^{-1}$ a % e foi obtido RSD menor que 14% na análise do CRM.

A presença de diversos elementos químicos em diferentes tipos de polímeros, como consequência do uso de aditivos na obtenção dos produtos e/ou de contaminantes, mostra a importância da determinação de elementos-traço nestes materiais. Levando em consideração as vantagens das técnicas que permitem a análise direta de sólidos, sem a decomposição das amostras, e considerando que resultados positivos foram obtidos em diversos trabalhos, a técnica de SoS-GFAAS, pode ser muito útil para laboratórios de controle de qualidade, caracterizando-se pela rapidez com que se obtém os resultados, fator essencial no controle de processos. Como existe a possibilidade de utilização de soluções de referência na calibração do equipamento, a SoS-GFAAS torna-se uma técnica atrativa em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento e que pode fornecer resultados exatos.²

⁷³ NOMURA, D. H. *et al.*; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **244** (2000) 61-65.

² CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

A determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn nas amostras de borracha natural foi feita empregando-se um espectrômetro de absorção atômica (Analytik Jena, modelo AAS 5 EA) equipado com um sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e um acessório para introdução manual de amostras sólidas no atomizador (Analytik Jena, modelo SSA 5). A determinação de Cr em borracha de silicone foi executada com um espectrômetro de absorção atômica equipado com um sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman inverso e transversal (Analytik Jena, modelo AAS ZEE nit 60) e um acessório para introdução manual de amostras sólidas no atomizador (Analytik Jena, modelo SSA 61Z). Foram utilizados fornos de grafite revestidos com grafite pirolítico, aquecidos transversalmente e plataformas de grafite para amostragem direta de sólidos. Os parâmetros instrumentais usados para a determinação dos analitos podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais usados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn por SoS-GFAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)
Cr	357,9	0,8	5,0
Cu	324,8/327,4*	0,8	3,0
Mn	279,5	0,2	7,0
Ni	232,0	0,2	5,0
Pb	283,3	0,8	3,0
Sb	217,6	0,2	7,0
Sn	224,6	0,8	6,0
Zn	213,9/307,6*	0,8	4,0

* linha espectral de menor sensibilidade (50% para Cu e 0,02% para Zn).

A pesagem das amostras foi feita em uma microbalança (Sartorius, modelo M2P) com resolução de 0,001 mg, integrada ao espectrômetro de absorção atômica para transferência automática dos dados.

Para a moagem das amostras de borracha natural um moedor criogênico foi utilizado (Spex Certi Prep, modelo 6750), seguido do uso de uma estufa convencional com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/2ND) para a secagem.

Para a determinação do analitos por ICP-MS, as amostras foram decompostas em forno tipo mufla (Jung, modelo 0913) e em forno de micro-ondas, em sistema fechado, em copos de politetrafluoretileno-perfluoroalcóxido (PTFE-PFA), operando sob média pressão (Milestone, modelo ETHOS 1) - pressão máxima de operação: 35 bar - e em copos de quartzo, operando sob elevada pressão (Anton Paar, modelo Multiwave 3000) - pressão máxima de operação: 80 bar.

Para a quantificação dos analitos nas amostras decompostas, foi utilizado um espectrômetro de ICP-MS (PerkinElmer-SCIEX, modelo ELAN DRC II), equipado com nebulizador pneumático, câmara de nebulização ciclônica e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio comercial armazenado em tanque (White Martins/Praxair). Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS. Os elementos Cr, Cu, Mn, Sb e Zn foram determinados em uma amostra de borracha natural por NAA no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN, São Paulo).

Tabela 2. Parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS.

Potência RF	1400 W
Vazão de Ar: principal	15 l min ⁻¹
Intermediário	1,20 l min ⁻¹
Nebulizador	1,15 l min ⁻¹
Cone de amostragem e <i>Skimmer</i>	Pt
Resolução	0,7 u
m/z monitorada	⁵³ Cr, ⁶⁵ Cu, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁷ Pb, ¹²¹ Sb, ¹¹⁸ Sn e ⁶⁶ Zn
Varreduras/leitura	3
Replicatas	3
Leituras/replicata	3
Tempo de leitura	20 ms
Lente iônica	" <i>Auto lens</i> "
Modo de medida	" <i>Peak hopping</i> "
Modo de operação do detector	" <i>Dual</i> "
Modo de operação do instrumento	Sem cela de reação dinâmica
Tempo morto do detector	40 ns

3.2. Reagentes e soluções

A água utilizada foi destilada, deionizada em uma coluna trocadora de íons e finalmente purificada (resistividade de 18 MΩ cm) em um sistema Milli-Q (Millipore). Foram utilizados os ácidos HNO₃ (pureza de 65% m/m e densidade de 1,4 kg l⁻¹), HCl (pureza de 37% m/m e densidade de 1,19 kg l⁻¹) e HF (pureza de 40% m/m e densidade de 1,27 kg l⁻¹), de grau p.a., provenientes da Merck. Os ácidos HNO₃ e HCl foram destilados abaixo de seu ponto de ebulição em um sistema de destilação de quartzo (Milestone, modelo duoPur

2.01E). Também foi utilizado H_2O_2 (pureza de 30% m/m e densidade de 1,12 kg l^{-1}), de grau p.a., proveniente da Synth.

As soluções de calibração empregadas nas determinações por SoS-GFAAS e ICP-MS foram preparadas a partir de solução estoque multielementar (SCP33MS 140-130-325, SCP Science PlasmaCAL) contendo 10 mg l^{-1} dos elementos de interesse e/ou a partir de soluções estoque monoelementares (Titrisol, Merck) contendo 1000 mg l^{-1} do analito, ambas em HNO_3 2% (v/v). As soluções foram preparadas a partir da diluição da solução estoque com HNO_3 5% (v/v). Os modificadores químicos magnésio, paládio e ródio foram preparados a partir de uma solução estoque de seus sais de nitrato, com concentração final de 2 g l^{-1} , 1 g l^{-1} e 1 g l^{-1} de Mg, Pd e Rh, respectivamente.

3.3. Amostras

Amostras de borracha natural foram adquiridas no comércio local (chupeta de borracha natural). Um pré-tratamento inicial foi feito, separando a borracha do restante do corpo da chupeta, passando a borracha por um processo de lavagem com água purificada, seguido da cominuição em moinho criogênico, utilizando argônio líquido e dois ciclos de moagem de 2 minutos cada, com 15 batimentos s^{-1} , precedidos por um ciclo de resfriamento de 1,5 min. Após, foi realizado um processo de secagem em estufa aquecida a 40 $^{\circ}\text{C}$, até peso constante. Com um analisador de tamanho de partícula (Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000) foi verificado o tamanho de partícula das amostras, que foram então denominadas L1, L2, L3, L4 e L5. As amostras de borracha de silicone também foram adquiridas no comércio local (peças ortopédicas), mas como não foi possível moer estas amostras com o moinho criogênico (as amostras permaneceram intactas após o processo de moagem), a amostragem, após processo de lavagem com água purificada, foi feita a amostragem mediante cortes utilizando uma tesoura de aço inoxidável. A denominação dada a estas amostras foi S1, S2, S3 e S4.

3.4. Limpeza da vidraria

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.

3.5. Procedimentos utilizados para decomposição das amostras

No procedimento de decomposição da borracha natural e de silicone por via seca pesou-se, aproximadamente 1 g de amostra em cadinho de platina, aquecendo em seguida em mufla a uma taxa de 5 °C min⁻¹, permanecendo o material por 30 min a 250 °C e 120 min a 550 °C. Após resfriamento, foram adicionados ao cadinho 5 ml de HCl 6 mol l⁻¹, sendo a mistura aquecida por 120 min em chapa de aquecimento. A solução resultante foi transferida para frasco de polietileno e o volume aferido a 50 ml. Este procedimento seguiu as recomendações da ASTM D 4004,¹³ sendo o tempo total de decomposição 7h40min.

No procedimento de decomposição da borracha natural e de silicone por via úmida foram utilizados fornos de micro-ondas, com aquecimento em sistema fechado, operando sob média e elevada pressão. Para o forno que operou sob média pressão, a frascos de PTFE-PFA foram adicionados, aproximadamente, 250 mg de amostra e 10 ml de HNO₃, que foram submetidos ao seguinte programa de aquecimento: a) 5 min até 140 °C, b) 2 min a 140 °C, c) 5 min até 200 °C, d) 15 min a 200 °C, e e) 20 min de resfriamento. A pressão máxima atingida durante o aquecimento foi 35 bar e o tempo total do procedimento foi 47 min. Para as amostras de borracha de silicone também foi utilizado um programa de aquecimento idêntico ao anterior, mas com uma mistura ácida contendo 6 ml de HNO₃ e 2 ml de HF.

No procedimento em que foi aplicada elevada pressão e frascos de quartzo, aproximadamente 400 mg de amostra (borracha natural e de silicone), 5 ml HNO₃, 1 ml HCl e 1 ml H₂O₂ foram adicionados e a mistura submetida ao seguinte programa de aquecimento: a) 10 min até 1400 W, b) 25 min a 1400 W,

¹³ Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods D 4004-06, 2006.

e c) 20 min de resfriamento. A pressão máxima atingida durante o aquecimento foi 80 bar e o tempo total do procedimento foi 55 min.

Todas as amostras decompostas por via úmida foram preparadas em triplicata, acompanhadas de duas provas em branco e aferição a 50 ml em frascos de polipropileno. Quando necessário, diluições adicionais foram feitas para análise por ICP-MS. Os programas de aquecimento utilizados para a decomposição das amostras em forno de micro-ondas seguiram as recomendações dos fabricantes dos fornos para a decomposição de borracha.⁷⁵⁻⁷⁶

3.6. Procedimento utilizado para análise de borracha natural e de silicone por SoS-GFAAS

Inicialmente, a SoS-GFAAS foi utilizada no estudo da perda de massa de borracha natural e borracha de silicone nos intervalos de temperatura de 200 a 700 °C e 200 a 1600 °C, respectivamente. Para tanto, foi pesado, aproximadamente, 1 mg de amostra na plataforma de grafite a ser inserida no forno. Após aquecimento por 30 segundos a 130 °C, as amostras foram aquecidas durante 30 s em outras temperaturas sob avaliação e em atmosfera de argônio (0,5 l min⁻¹). Após o aquecimento, a plataforma foi pesada novamente, podendo-se verificar a perda de massa. Após, iniciou-se o processo de análise elementar. Na etapa de descontaminação das plataformas de grafite, ciclos de aquecimento foram aplicados até que o valor de absorbância integrada fosse insignificante.

Sequencialmente, curvas de pirólise e atomização foram construídas para verificar o comportamento térmico do analito na borracha natural e na solução de referência. Os valores de absorbância integrada foram normalizados para massa de 1 mg de amostra, facilitando a comparação dos resultados. O intervalo de temperatura em que o estudo foi realizado, para cada analito, é mostrado na Tabela 3.

⁷⁵ Milestone, *Application notes for digestion*, Milestone, Itália: 2006.

⁷⁶ Multiwave 3000 Software Equipment, Anton Paar, Graz, Áustria.

Tabela 3. Intervalo avaliado para a construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização.

Analito	Pirólise (°C)	Atomização (°C)
Cr	800 a 1800	2000 a 2600
	1000 a 2000*	2100 a 2600*
Cu	800 a 1600	2200 a 2600
Mn	800 a 1800	2000 a 2600
Ni	800 a 1600	2300 a 2600
Pb	700 a 1200	1400 a 2200
Sb	800 a 1400	1600 a 2400
Sn	800 a 1600	2000 a 2600
Zn	800 a 1200	1300 a 2200

* Intervalos de temperatura investigados para a determinação de Cr em borracha de silicone.

Para a determinação de Cr em borracha de silicone por SoS-GFAAS, além da utilização de um espectrômetro de GFAAS com correção de fundo com lâmpada de deutério, utilizou-se outro com correção de fundo baseado no efeito Zeeman. Adicionalmente, para a determinação de Cr em borracha de silicone, foram realizados estudos com modificadores químicos: com a adição de 20 µg de Mg, 20 µg de Mg + 5 µg de Pd e 20 µg de Mg + 1 µg de Rh. A calibração foi feita com soluções de referência. Volumes que variaram de 2 a 30 µl foram adicionados diretamente sobre a plataforma de grafite, sendo submetidos ao programa de aquecimento otimizado.

Gráficos de concentração *versus* massa de amostra foram construídos para o estudo da quantidade máxima de amostra a ser utilizada para a determinação de cada elemento. Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para a avaliação das concentrações obtidas para cada analito, sendo comparados grupos de resultados de concentração obtidos para intervalos de massa de amostra de até 1,0 mg (comparação de intervalo *versus* intervalo de massa de amostra).

O teste *t-student* foi utilizado na comparação de duas médias e, quando um número maior de médias foi comparado, usou-se a análise de variância.

A faixa linear das curvas analíticas foi avaliada através do cálculo dos resíduos entre os valores medidos e os valores calculados a partir da equação de regressão.

Os limites de detecção e quantificação para cada elemento foram calculados a partir da massa máxima de amostra que poderia ser introduzida no forno considerando, respectivamente, 3σ e 10σ ($n = 10$) da leitura de 10 brancos analíticos.

A exatidão dos resultados obtidos por SoS-GFAAS foi avaliada com base na comparação com os resultados obtidos por ICP-MS, após os procedimentos de decomposição das amostras, e por NAA.

As avaliações estatísticas foram realizadas com auxílio do programa InStat, versão 3.0 (Copyright 1992-1998 GraphPad Software Inc., Microsoft Corporation). O nível de confiança considerado nas comparações estatísticas foi de 95%.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Amostras

Para as amostras de borracha natural, o tamanho médio de partícula após a etapa de moagem foi de 250 μm . Para as amostras de borracha de silicone, pedaços de até 2 mm de comprimento foram analisados.

4.2. Decomposição das amostras de borracha natural e de silicone por via seca

Foi possível a decomposição da borracha natural por via seca. Porém, brancos com valores elevados foram observados, principalmente para Cr, Cu, Mn, Ni e Zn: 0,63; 0,40; 1,41; 1,41 e 0,52 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (ou 6,3; 4,0; 14,1; 14,1 e 5,2 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente, considerando 1 g de amostra e aferição a 50 ml após decomposição e diluição de duas vezes antes da introdução no espectrômetro). Provavelmente, o fato de o sistema de decomposição ser aberto contribuiu com o aumento da concentração dos analitos nos brancos. Além disso, o tempo para a decomposição das amostras foi superior a 7 h, o que é uma desvantagem para a utilização deste método para análise de rotina.

Na decomposição das amostras de borracha de silicone por via seca, foi verificada a deposição de pó nas paredes internas da mufla, resultante do aquecimento das amostras.

Em função das desvantagens observadas na decomposição da borracha natural e de silicone por via seca, optou-se por não utilizar este método de decomposição para a determinação posterior dos elementos-traço por ICP-MS. Como os demais métodos utilizados neste trabalho foram mais eficientes, a decomposição por via seca (utilizando mufla) não foi mais utilizada em testes subsequentes.

4.3. Decomposição das amostras por via úmida em forno de micro-ondas

Nos procedimentos de decomposição por via úmida, empregando radiação micro-ondas em sistema fechado, verificou-se que o sistema sob média pressão não foi eficiente para decompor a borracha natural, pois foi observado a presença de material particulado na solução e amostra aderida às paredes dos copos de PTFE-PFA. Por isto, as soluções resultantes desta decomposição não foram analisadas por ICP-MS, pois existia a possibilidade de obstrução do nebulizador e formação de depósitos na interface do espectrômetro e/ou problemas relacionados às interferências físicas em ICP-MS. Já no procedimento em que se utilizou sistema fechado sob elevada pressão, a solução resultante não apresentou material aderido às paredes dos frascos e/ou material em suspensão, podendo ser analisada por ICP-MS. Os valores dos brancos foram considerados baixos (0,02; 0,08; < 0,02; < 0,03; < 0,02; 0,03; < 0,02; < 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn, respectivamente) e o tempo de decomposição foi bastante inferior (55 min), quando comparado com a decomposição por via seca em forno (cerca de 7,5 h).

Para as amostras de borracha de silicone, ambos os programas de aquecimento e ácidos indicados pelos fabricantes para a decomposição de borracha em fornos de micro-ondas (média e elevada pressão) não foram eficientes. As amostras ficaram praticamente intactas nos frascos após a etapa de aquecimento. Materiais que possuem elevado teor de sílica geralmente necessitam de ácido fluorídrico para a decomposição. Assim sendo, alterou-se a mistura ácida para a decomposição da borracha de silicone, para 2 ml de HF e 6 ml de HNO₃. Utilizou-se um forno de micro-ondas que opera sob média pressão (copos de PTFE-PFA) e o programa de aquecimento indicado pelo fabricante para amostras de borracha, obtendo-se uma solução final sem a presença de resíduos.

4.4. Perda de massa das amostras de borracha natural e de silicone

Os resultados obtidos após aquecimento de, aproximadamente, 1 mg de amostra de borracha natural e borracha de silicone em equipamento de

GFAAS, nos intervalos de temperatura de 200 a 700 °C e 200 a 1600 °C, respectivamente, são mostrados na Figura 1.

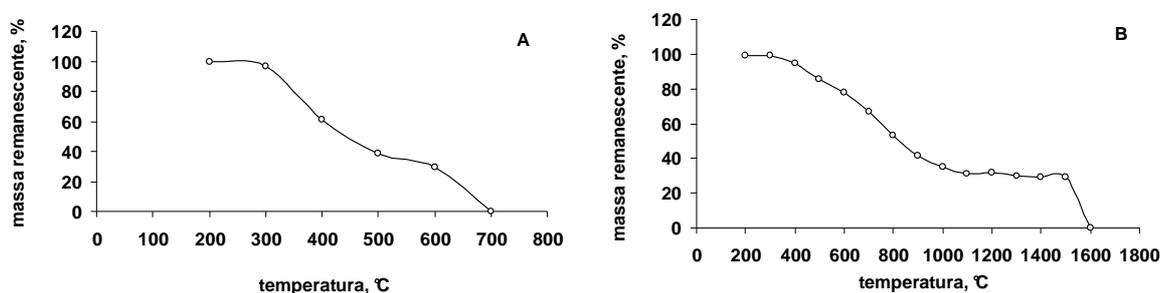


Figura 1. Perfil de perda de massa de borracha natural (A) e de borracha de silicone (B), em função da temperatura.

Observando a Figura 1-A, verifica-se que a perda de massa da borracha natural iniciou a partir de 300 °C (4% de perda). A 400 °C, a perda de massa foi de, aproximadamente, 40% e, a 600 °C, 70% da massa foi reduzida. Ao atingir a temperatura de 700 °C verifica-se a perda total da massa quando se utilizou 1 mg de amostra. Os resultados podem ser comparados com os de outros autores,⁷⁷⁻⁷⁹ com algumas variações, provavelmente em função da presença de outra atmosfera gasosa e outros equipamentos.

Fernández-Berridi *et al.*⁷⁷, por exemplo, verificaram que a borracha natural inicia o processo de degradação a 350 °C sob uma atmosfera de nitrogênio, com perda de massa igual a 37%. Já em atmosfera oxidante, foi verificado por Martins *et al.*⁷⁸ que a estabilidade térmica de amostras de borracha natural foi até 300 °C, com perda de 95% a 450 °C. Também foi verificado que em atmosfera oxidante a perda de massa está associada a diversas reações que ocorrem simultaneamente, com formação de produtos intermediários. Os autores também verificaram que há alterações no processo de degradação em função da atmosfera em que os testes são realizados. Em atmosfera inerte, por exemplo, a estabilidade térmica aumenta. Cheng-Peng *et al.*⁵⁴ também verificaram o início da degradação da borracha natural a 300 °C em atmosfera de ar e nitrogênio, com 90% de perda de massa a 450 °C.

⁷⁷ FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. *et al.*; *Thermochemica Acta* **444** (2006) 65-70.

⁷⁹ CHENG-PENG, L. *et al.*; *e-Polymers* **72** (2010) 1-9.

⁷⁸ MARTINS, M. A. *et al.*; *Thermochemica Acta* **474** (2008) 62-66.

⁵⁴ FLÓRIÁN, K. *et al.*; *Microchemical Journal* **54** (1996) 375-383.

Analisando a Figura 1-B, verifica-se que a estabilidade térmica da borracha de silicone foi maior do que a da borracha natural. A 400 °C, apenas 4% de perda foi observada e o aspecto visual da amostra demonstrou certa integridade do material. De 500 a 800 °C a perda de massa foi gradativa, chegando a 50%. A amostra apresentou um aspecto gelatinoso quando aquecida neste intervalo de temperatura. A 900 °C verificou-se, aproximadamente, 60% de perda e o aspecto da borracha de silicone adquiriu a primeira mudança de aspecto mais acentuada, tornando-se um material não maleável. A 1000 °C, a perda de massa foi de, aproximadamente, 65% e o material começou a escurecer. A partir de 1100 °C, até atingir 1500 °C, o resíduo do aquecimento da borracha de silicone foi de, aproximadamente, 30% da massa inicial, indicando 70% de perda. Após este aquecimento, a coloração da amostra tornou-se escura e, pressionando-se a mesma, obtinha-se um produto na forma de um pó (provavelmente dióxido de silício com resíduo de carbono amorfo). A 1600 °C foi observada a perda total da massa inicial da amostra. Na Figura 2 é mostrada uma fotografia dos resíduos da borracha de silicone após aquecimento em diferentes temperaturas (de 500 até 800 °C, a 900 °C, a 1000 °C e de 1100 a 1500 °C).

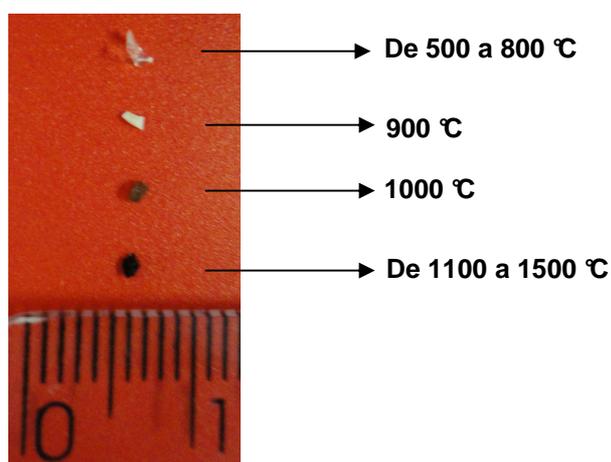


Figura 2. Resíduos observados após aquecimento de, aproximadamente, 1 mg de borracha de silicone nas diferentes temperaturas. Escala em milímetros.

Na análise termogravimétrica em atmosfera evacuada realizada por Hron e Slechtová⁸⁰ foi verificada perda de massa da borracha de silicone a partir de 345 °C, com 5% de perda a 420 °C e 50% de perda a 490 °C. Como produto da degradação, foi verificada a presença de monóxido de carbono, água, formaldeído, dióxido de carbono, metanol, ácido fórmico e dióxido de silício.

Timpe⁸¹ verificou que a degradação da borracha de silicone depende dos substituintes presentes na borracha. Na presença de substituintes metílicos, a 600 °C foi verificada a completa oxidação da borracha. Já em amostras que apresentavam substituintes vinílicos, 70% da massa inicial da borracha ainda era verificada após aquecimento a 900 °C.

Atkins *et al.*⁸² verificaram que a SR com substituintes metil começa a degradar-se entre 350 a 400 °C em um ambiente oxidativo, mas que a presença de alguns metais na composição da borracha pode contribuir para a degradação deste polímero a partir de 200 °C. Ehsani *et al.*⁸³ verificaram degradação inicial de borracha de silicone, sob atmosfera de nitrogênio, a 317 °C, com perda de 48% da massa a 640 °C.

Goudie *et al.*⁷ verificaram que a energia de ligação do silício-oxigênio (445 kJ mol⁻¹) é significativamente maior que àquela referente às ligações carbono-silício (306 kJ mol⁻¹), carbono-carbono (346 kJ mol⁻¹) e carbono-oxigênio (358 kJ mol⁻¹) em borrachas de silicone. Experimentos mostraram que grupos metil ligados ao silício do monômero da borracha de silicone são mais estáveis termicamente que grupos metil ligados a carbono de monômeros que possuem somente carbono em sua cadeia principal. Isto pode ser devido à natureza polar da ligação silício-oxigênio, dando ao átomo de silício carga parcial positiva e fazendo com que o substituinte metil se torne polarizado e menos suscetível à quebra da ligação. Isto pode explicar a maior estabilidade térmica da borracha de silicone em relação à borracha natural.

Subsequentemente à avaliação da perda de massa, iniciou-se as demais otimizações referentes à análise por SoS-GFAAS. Primeiramente,

⁸⁰ HRON, P.; SLECHTOVÁ, J.; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **268** (1999) 29-35.

⁸¹ TIMPE Jr., D. C.; *Rubber and Plastic News* **6** (2007) 1-6.

⁸² ATKINS, D. C.; MURPHY, C. M.; SAUDENDERS, C. E.; *Industrial and engineering chemistry* **39** (1947) 1395-1401.

⁸³ EHSANI, M. *et al.*; *European Polymer Journal* **40** (2004) 2495-2503.

⁷ GOUDIE, J. L.; OWEN, M. J.; ORBECK, T.; A review of possible degradation mechanisms of silicone elastomers in high voltage insulation application. Midland: Dow Corning Corporation, 1998. 127 p.

apresentam-se os resultados obtidos para a análise de borracha natural e, depois, os resultados para a análise de borracha de silicone.

4.5. Análise de borracha natural por SoS-GFAAS

Para a avaliação do comportamento térmico dos analitos na solução de referência e borracha natural, gráficos de absorvância integrada *versus* temperatura foram construídos após análise por SoS-GFAAS.

4.5.1. Curvas de pirólise e atomização para cromo

Para Cr, intervalos de temperatura de 800 a 1800 e 2000 a 2600 °C foram investigados para verificar a melhor temperatura de pirólise e atomização, respectivamente (Figura 3).

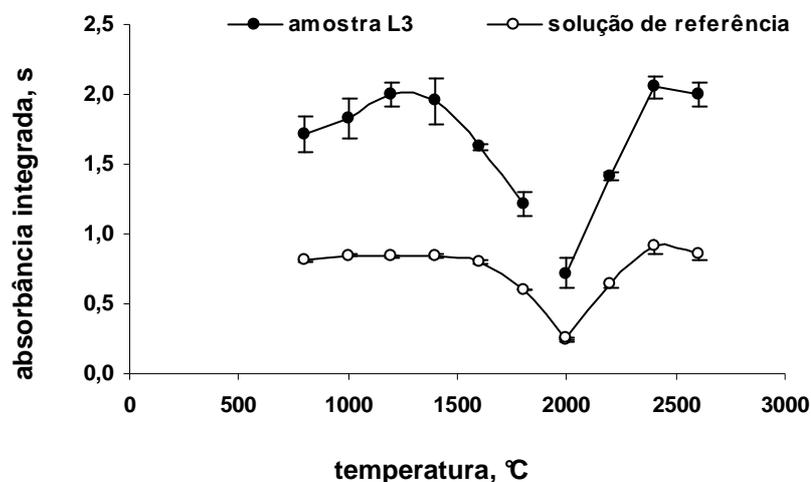


Figura 3. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cr em 1 mg de borracha natural (●) e 500 pg de Cr em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

De acordo com a Figura 3, a melhor temperatura de pirólise para a borracha natural e solução de referência foi 1200 °C. Nesta temperatura, observa-se a máxima absorvância do Cr na borracha natural. Embora o valor de absorvância integrada na temperatura de 1400 °C não apresente diferença estatística do valor obtido a 1200 °C, o desvio entre as medidas foi maior,

motivo pelo qual esta temperatura não foi selecionada para estudos posteriores. Para a solução de referência, valores sem diferença estatística foram obtidos de 1000 a 1400°C, indicando que o comportamento térmico do Cr nas duas matrizes foi diferente no intervalo de temperatura avaliado.

Quanto à temperatura de atomização, valores máximos de absorvância integrada para Cr, sem diferença estatística, foram obtidos a 2400 e 2600 °C, tanto para a borracha natural, quanto para a solução de referência. Como os perfis dos sinais atômicos para Cr na borracha natural apresentaram-se mais definidos a 2600 °C (a 2400 °C nem sempre o sinal atômico pôde ser completamente integrado em 12 s para a amostra), esta temperatura foi selecionada para estudos posteriores.

4.5.2. Curvas de pirólise e atomização para cobre

Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu foram construídas, para intervalos de temperatura de 800 a 1600 e 2200 a 2600 °C, respectivamente (Figura 4). Determinou-se Cu empregando uma linha secundária do elemento, com comprimento de onda de 327,4 nm, em função das amostras de borracha natural possuírem concentração relativamente elevada deste elemento.

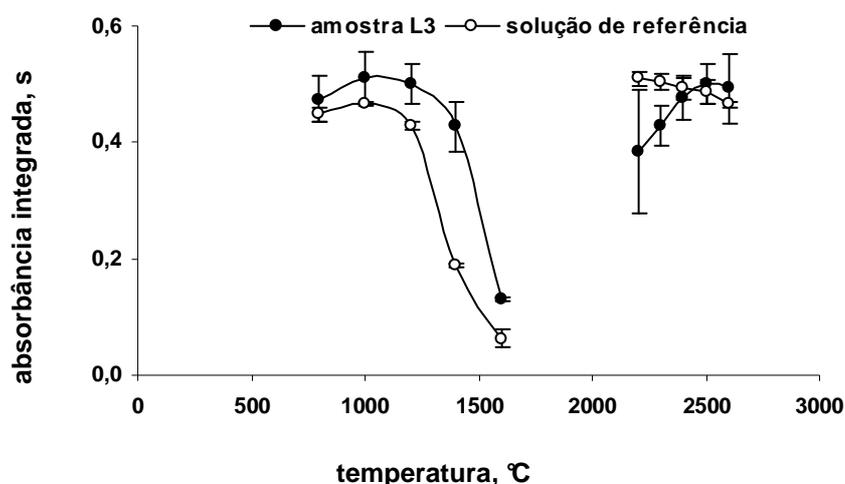


Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu em 1 mg de borracha natural (●) e 1 ng de Cu em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

De acordo com a Figura 4, optou-se por fixar a temperatura de pirólise em 1000 °C, pois é a máxima temperatura em que não se observa perda de analito na solução de referência e na borracha natural. Os perfis das curvas de temperatura de pirólise para solução de referência e amostra são bastante similares.

Embora os perfis das curvas de atomização para Cu na borracha natural e solução de referência tenham sido diferentes, a 2500 °C encontrou-se uma condição de compromisso. Para a solução de referência, mesmo que o perfil da curva de atomização indique um leve declínio, as médias de absorvância integrada não apresentam diferença estatística de 2200 a 2500 °C. O mesmo acontece com as médias de absorvância integrada para Cu na amostra, de 2400 a 2600 °C. Estes dois intervalos de temperatura possuem os pontos de 2400 e 2500 °C com médias estatisticamente iguais. Como a 2500 °C o desvio entre as medidas de absorvância integrada para Cu foram menores para ambas as matrizes (inferior a 7%), escolheu-se esta temperatura para estudos posteriores.

4.5.3. Curvas de pirólise e atomização para manganês

O estudo do comportamento térmico para Mn foi realizado no intervalo de temperatura de 800 a 1800 e 2000 a 2600 °C, para pirólise e atomização, respectivamente (Figura 5).

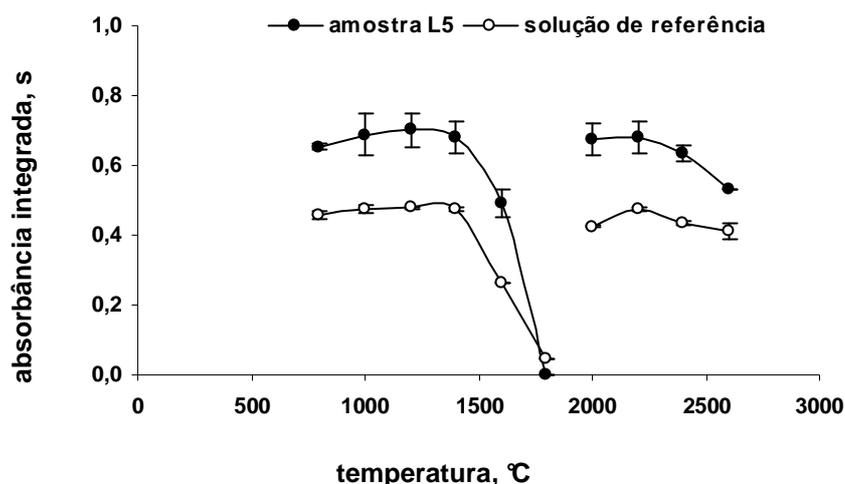


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Mn em 1 mg de borracha natural (●) e 250 pg de Mn em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

Os perfis das curvas de temperatura de pirólise e atomização para Mn na solução de referência e borracha natural foram bastante semelhantes, conforme se pode observar na Figura 5.

Os valores de absorvância integrada obtidos para Mn entre 800 e 1400 °C não são estatisticamente diferentes para solução de referência e amostra. A temperatura de 1400 °C foi selecionada para estudos posteriores, pois é correspondente a máxima temperatura de pirólise em que se observa também a máxima absorvância integrada para Mn.

Observando as curvas de temperatura de atomização para Mn na Figura 5, verifica-se a máxima absorvância integrada para o analito na temperatura de 2200 °C, em ambas as matrizes. Por este motivo, esta temperatura foi utilizada nos demais estudos.

Como a concentração de Mn nas amostras era elevada, optou-se por utilizar uma vazão de argônio de 0,5 l min⁻¹ na etapa de atomização para a redução da sensibilidade. Não foi observado aumento no RSD entre as determinações em função desta opção e a sensibilidade foi em torno de 3 vezes inferior, em relação à determinação de Mn sem passagem de Ar pelo tubo de grafite na etapa de atomização. Resano *et al.*⁶⁷ utilizaram vazão de argônio durante a etapa de atomização para a determinação de paládio em

⁶⁷ RESANO, M. *et al.*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry **18** (2003) 1477-1484.

amostra polimérica e, também, observaram que o desvio entre as medidas não foi alterado.

4.5.4. Curvas de pirólise e atomização para níquel

Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Ni foram construídas nos intervalos de temperatura de 800 a 1600 e 2300 a 2600 °C, respectivamente (Figura 6).

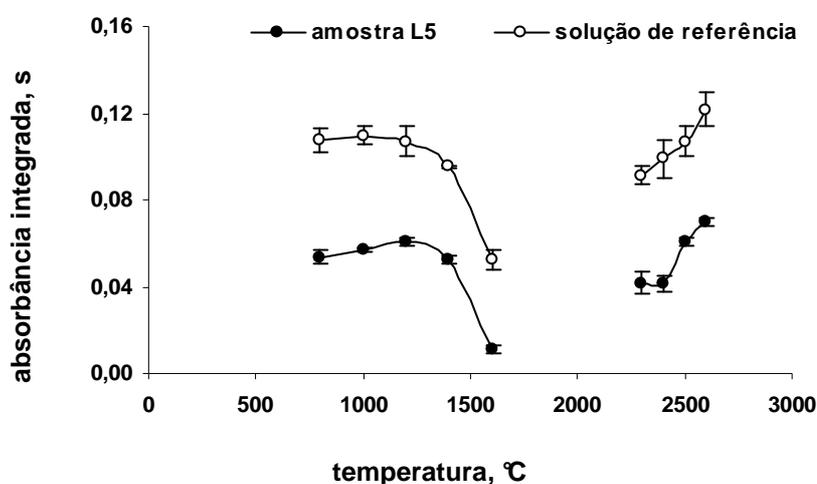


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Ni em 1 mg de borracha natural (●) e 250 pg de Ni em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

Os valores de absorbância integrada para Ni em solução de referência mostrados na Figura 6, obtidos nas temperaturas de pirólise de 800, 1000 e 1200 °C, não apresentaram diferença estatística. Já para a borracha natural, na temperatura de 1200 °C obteve-se a máxima absorbância integrada para Ni. Por isto, esta temperatura foi utilizada nos testes posteriores. Embora os perfis das curvas de temperatura de pirólise para solução de referência e amostra sólida tenham sido similares, a absorbância integrada para Ni na borracha natural foi significativamente menor a 800 e 1000 °C. Provavelmente, interações deste elemento com a matriz da amostra podem estar contribuindo para que a 800 e 1000 °C o comportamento térmico seja diferente para a borracha natural. O sinal de fundo obtido na determinação de Ni na borracha

natural possui altura relativamente menor a 1200 °C, quando comparado com os obtidos a 800 e 1000 °C.

Quanto à temperatura de atomização, observa-se a máxima absorvância integrada para Ni a 2600 °C, tanto para a solução de referência como para a borracha natural. Temperaturas superiores a 2600 °C não foram utilizadas para evitar desgaste excessivo da plataforma de grafite e, também, não houve a necessidade, pois o Ni foi completamente integrado em 8 s a 2600 °C.

4.5.5. Curvas de pirólise e atomização para chumbo

O estudo do comportamento térmico do Pb foi feito selecionando-se os intervalos de temperatura de 700 a 1200 e 1400 a 2200 °C, para pirólise e atomização, respectivamente (Figura 7).

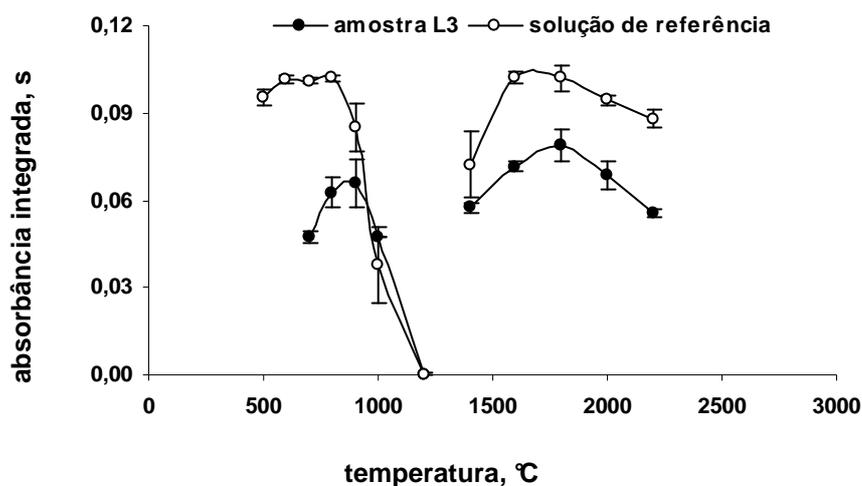


Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em 1 mg de borracha natural (●) e 250 pg de Pb em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

De acordo com a Figura 7, os perfis das curvas de temperatura de pirólise são bastante diferentes para solução de referência e borracha natural. Para a solução de referência, a absorvância integrada obtida para Pb não apresentou diferença estatística no intervalo de temperatura de 600 a 800 °C. Já para a borracha natural, os valores de absorvância integrada obtidos para Pb não apresentaram diferença estatística apenas nas temperaturas de pirólise

de 800 e 900 °C. A temperatura de 800 °C foi a que apresentou a máxima absorvância integrada para Pb. No caso da borracha natural, a temperatura máxima possível de ser utilizada para a etapa de pirólise foi de 900 °C (diferente da solução de referência, que apresentou absorvância máxima para Pb até 800 °C). Provavelmente, a ação dos compostos da matriz da borracha natural contribuiu para a estabilidade deste elemento até 900 °C.

Segundo as curvas de temperatura de atomização mostradas na Figura 7, para a solução de referência, nas temperaturas de 1600 e 1800 °C a absorvância integrada para Pb apresentou médias sem diferença estatística. Para a borracha natural em 1800 °C a máxima absorvância integrada foi observada, sendo o valor médio estatisticamente diferente de todos os outros valores de absorvância integrada obtidos para Pb no intervalo de temperatura de atomização estudada. Por isto, a temperatura de 1800 °C foi selecionada em estudos posteriores.

4.5.6. Curvas de pirólise e atomização para antimônio

Para Sb, intervalos de temperatura de 800 a 1400 e 1600 a 2400 °C foram avaliados no estudo da melhor temperatura de pirólise e atomização, respectivamente (Figura 8).

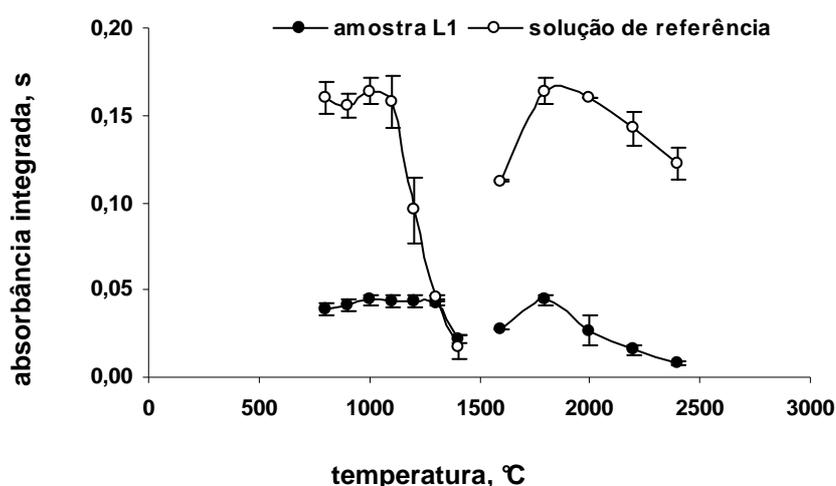


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sb em 1 mg de borracha natural (●) e 500 µg de Sb em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

Quanto às curvas de temperatura de pirólise da Figura 8, observa-se que o sinal do Sb em borracha natural foi estável de 800 até 1300 °C e, neste intervalo de temperatura, os valores de absorvância integrada obtidos não diferem estatisticamente. Para a solução de referência, os valores de absorvância integrada obtidos para Sb não diferem estatisticamente até 1100 °C. Porém, como o desvio padrão das medidas na temperatura de 1100 °C (9%) foi bastante superior ao obtido na temperatura de 1000 °C (4%) escolheu-se a temperatura de pirólise de 1000 °C. A estabilidade do Sb na borracha natural em temperaturas superiores, em relação à estabilidade deste elemento na solução de referência, pode estar associada à interação do analito com a matriz da amostra durante a etapa de pirólise, similarmente ao ocorrido com o Pb.

Com respeito as curvas de atomização, observam-se perfis bastante similares para Sb em solução de referência e borracha natural. Observando-se a Figura 8, conclui-se que a temperatura de 1800 °C deve ser escolhida, pois é nesta temperatura que a absorvância integrada do Sb é maior nas duas matrizes.

4.5.7. Curvas de pirólise e atomização para estanho

O estudo do comportamento térmico do Sn foi feito selecionando-se o nos intervalos de temperatura de 800 a 1600 e 2000 a 2600 °C, para pirólise e atomização, respectivamente (Figura 9).

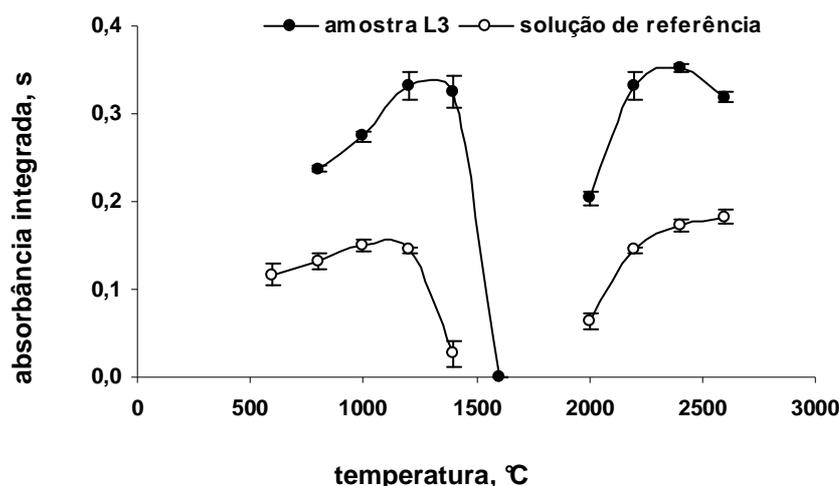


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sn em 1 mg de borracha natural (●) e em 1 ng de Sn em solução de referência (○). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

Os valores de absorbância integrada obtidos para Sn na borracha natural não diferem estatisticamente nas temperaturas de 1200 e 1400 °C. Para a solução de referência, os valores de absorbância integrada não diferem estatisticamente no intervalo de temperatura de 800 a 1200 °C. Como na borracha natural e solução de referência em 1200 °C a absorbância do Sn é máxima para ambas as matrizes sendo, então, esta a temperatura escolhida.

Quanto à temperatura de atomização, curvas mostradas na Figura 9, os valores de absorbância integrada obtidos para Sn em temperaturas de 2200 e 2400 °C para borracha natural e de 2400 e 2600 °C para solução de referência não apresentaram diferença estatística. Dentre estas temperaturas, 2400 °C foi selecionada para estudos posteriores, pois nesta temperatura não houve perda de analito, tanto na solução de referência quanto na borracha natural.

4.5.8. Curvas de pirólise e atomização para zinco

As curvas de temperatura de pirólise e atomização para Zn foram construídas nos intervalos de temperatura de 800 a 1200 e 1300 a 2200 °C, respectivamente (Figura 10). A massa de Zn na solução aquosa foi de 25 ng. As determinações foram feitas medindo-se uma linha secundária do Zn

(comprimento de onda de 307,6 nm) em função das amostras apresentarem concentrações elevadas deste elemento.

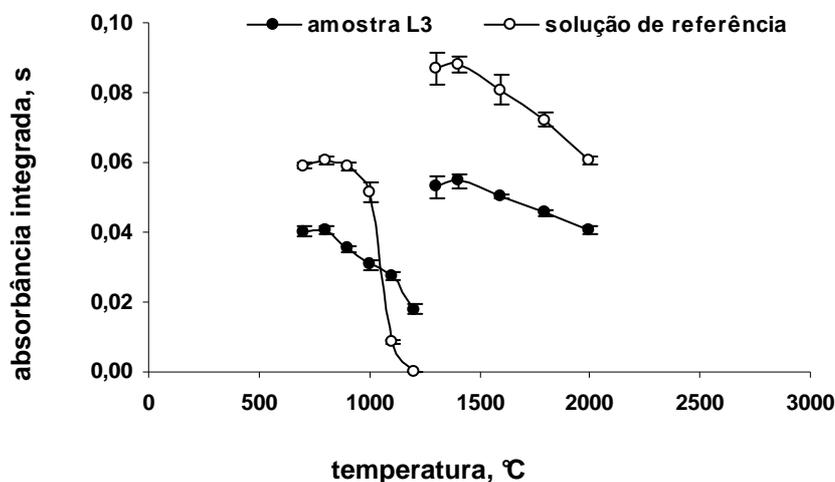


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Zn em 1 mg de borracha natural (—●—) e em 25 ng de Zn em solução de referência (—○—). Cada ponto representa a média e o desvio padrão ($n = 3$).

Analisando-se as curvas de temperatura de pirólise da Figura 10, observa-se maior perda de Zn na borracha natural com o aumento de temperatura, em relação a solução de referência. Isto indica que reações do analito com compostos da matriz da amostra contribuíram com a estabilidade deste elemento. Na temperatura de 800 °C foi observado um máximo de absorbância integrada para Zn nas duas matrizes e, por isto, esta temperatura foi selecionada para estudos posteriores.

Já as curvas de temperatura de atomização do Zn em solução de referência e borracha natural apresentaram perfil bastante similar, indicando que podem ser utilizadas as temperaturas de pirólise de 1300 ou 1400 °C, e em ambas os resultados de absorbância integrada para Zn não possuem diferença estatística. Como em 1400 °C os sinais atômicos obtidos para Zn foram integrados em menos tempo para a borracha natural, esta temperatura foi selecionada neste trabalho.

Com base nas Figuras 3 a 10, foi observada a possibilidade de utilização de soluções de referência para calibração para todos os elementos em estudo,

visto que as mesmas temperaturas de pirólise e atomização puderam ser utilizadas na determinação de cada analito, para a solução de referência e borracha natural. Sendo assim, desvantagens referentes à utilização de CRM para a calibração do equipamento e/ou modificadores químicos para a alteração do comportamento térmico do analito na solução de referência e/ou na borracha natural puderam ser evitadas. Adicionalmente, verificou-se que as medidas feitas na otimização das temperaturas de pirólise escolhida contribuíram para a redução do sinal de fundo na análise da borracha natural na determinação de Ni, provavelmente pela maior eliminação da matriz da borracha natural, na temperatura selecionada (ver item 4.5.12).

Na Tabela 4 encontram-se os programas de temperatura e tempo selecionados no presente estudo.

Tabela 4. Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn por SoS-GFAAS em borracha natural.

Etapa	Elemento							
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Secagem								
Temperatura/°C	130	130	130	130	130	130	130	130
Rampa/°C s ⁻¹	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo/s	30	30	30	30	30	30	30	30
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Pirólise								
Temperatura/°C	1200	1000	1400	1200	800	1000	1200	800
Rampa/°C s ⁻¹	100	100	100	100	100	100	100	100
Tempo/s	30	30	30	30	30	30	30	30
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Atomização								
Temperatura/°C	2600	2500	2200	2600	1800	1800	2400	1400
Rampa/°C s ⁻¹	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Tempo/s	12	10	5	8	4	10	5	12
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0	0	0,5	0	0	0	0	0
Limpeza	Para todos os elementos: 2600 °C, rampa 1000 °C s ⁻¹ , tempo 6 s, sem Ar.							

4.5.9. Faixa de trabalho

Para a calibração do equipamento de GFAAS, soluções de referência foram utilizadas, cujos os intervalos de massa correspondentes a faixa linear da curva de calibração são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Faixa de trabalho das curvas de calibração para os elementos determinados.

Elemento	Faixa de trabalho (pg)*
Cr	250 a 1500
Cu	100 a 3000
Mn	25 a 2000
Ni	100 a 1200
Pb	50 a 1000
Sb	100 a 2000
Sn	500 a 5000
Zn	4000 a 100000

*Volumes de 2 a 30 μ l foram pipetados diretamente sobre a plataforma de grafite.

Para todos os elementos, o coeficiente de determinação da curva analítica (R^2) foi de, no mínimo 0,995.

4.5.10. Intervalo de massa

Conforme já foi mencionado, Belarra *et al.*²⁹ sugerem otimizações do intervalo de massa de amostra possível de ser empregada para análise por SoS-GFAAS. A Figura 11 mostra o resultado do estudo da quantidade máxima de amostra que foi utilizada na análise de borracha natural para cada elemento.

²⁹ BELARRA, M. A. *et al.*; *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.

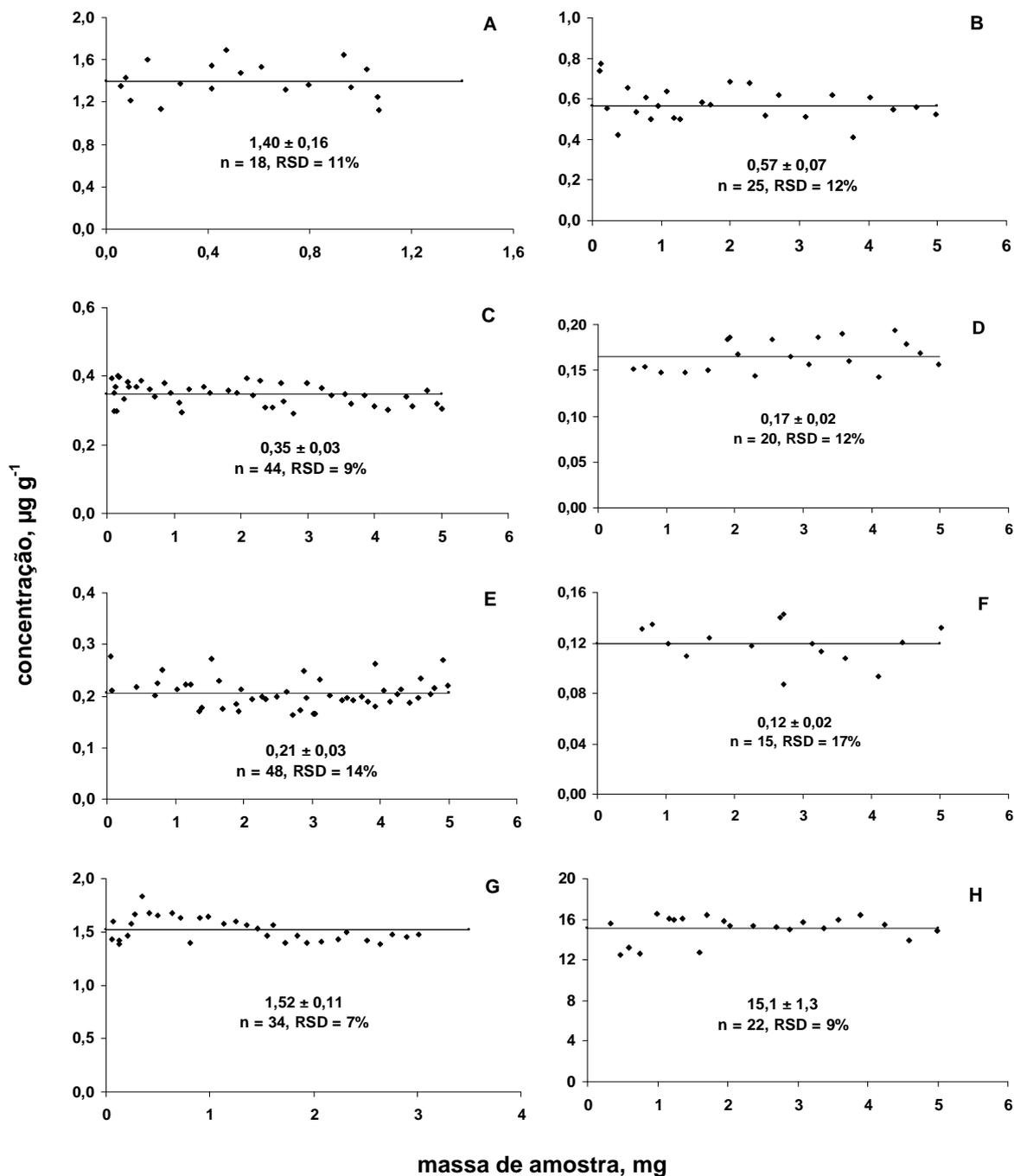


Figura 11. Intervalo de massa de borracha natural para Cr (A), Cu (B), Mn (C), Ni (D), Pb (E), Sb (F), Sn (G) e Zn (H). A linha horizontal representa a média. Os valores para a média e o desvio padrão para cada elemento (em µg g⁻¹) são informados na figura.

Observando os gráficos da massa de amostra *versus* concentração mostrados na Figura 11 verifica-se que a massa máxima de amostra introduzida no forno foi de 5 mg, exceto Cr e Sn. Testes com massas maiores

não foram feitos porque esta foi a capacidade máxima da plataforma de grafite para borracha natural.

Para Cr e Sn, a massa máxima de borracha natural introduzida no atomizador durante o estudo do intervalo de massa de amostra foi de 1 e 3 mg, respectivamente. Isto porque as amostras utilizadas neste estudo apresentaram concentração relativamente elevada de Cr e Sn e, massas maiores que 1 e 3 mg, excederam o valor máximo permitido, respeitando-se a linearidade das curvas analíticas obtidas com soluções de referência na calibração do equipamento (até 1500 pg para Cr e até 5000 pg para Sn). Borrachas naturais com concentrações inferiores a $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cr e $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ para Sn puderam ser analisadas, utilizando-se até 5 mg de amostra.

4.5.11. Sinais atômicos

Na Figura 12 são mostrados os sinais atômicos obtidos para cada elemento em borracha natural e solução de referência, nas temperaturas de pirólise e atomização escolhidas, conforme estudo realizado para cada analito.

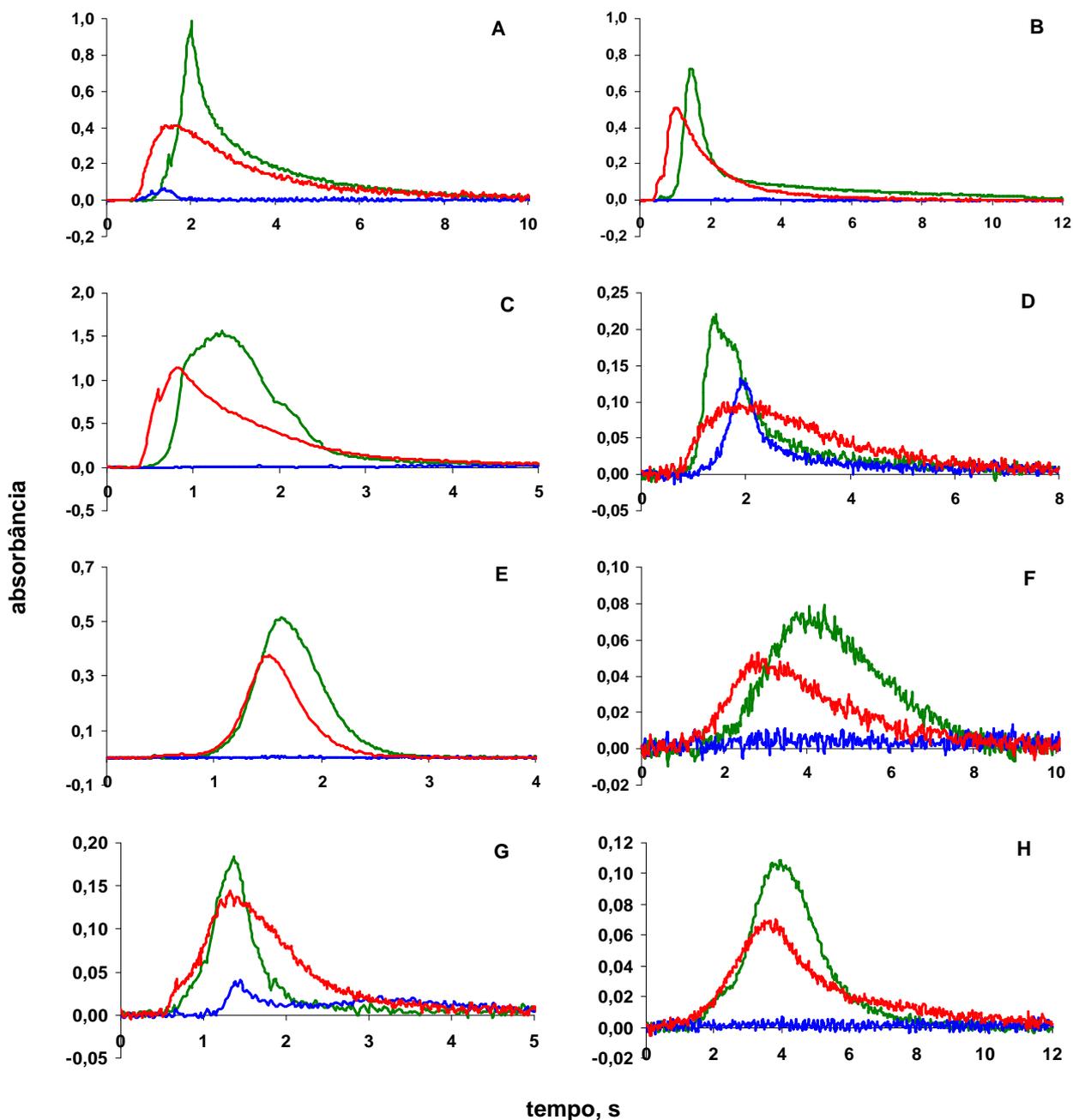


Figura 12. Sinais atômicos em solução de referência (—), em borracha natural (—) e sinal de fundo em amostra sólida (—) para Cr (A), Cu (B), Mn (C), Ni (D), Pb (E), Sb (F), Sn (G) e Zn (H).

A Tabela 6 mostra informações referentes aos sinais atômicos mostrados na Figura 12, quanto à massa de analito na solução de referência, amostra e massa de borracha natural analisada e seus respectivos valores de absorbância integrada para cada elemento.

Tabela 6. Informações referentes aos sinais atômicos mostrados na Figura 12.

Parâmetro\ Analito	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
m_{analito} (ng)	0,8	2	1,25	0,9	0,6	0,5	1,5	64
$A_{\text{int 1}}$ (s)	1,204	0,779	1,598	0,301	0,243	0,161	0,206	0,240
Amostra	L2	L1	L5	L5	L3	L1	L1	L3
m_{amostra} (mg)	4,578	4,377	4,951	4,985	4,745	5,015	5,043	4,989
$A_{\text{int 2}}$ (s)	1,449	1,005	1,962	0,294	0,378	0,237	0,173	0,273

m_{analito} (ng): massa de analito na solução de referência

$A_{\text{int 1}}$ (s): absorvância integrada para o analito em solução de referência

m_{amostra} (mg): massa de amostra utilizada

$A_{\text{int 2}}$ (s): absorvância integrada para o analito em borracha natural

Observa-se na Figura 12, que os sinais atômicos podem ser completamente integrados para todos os elementos, tanto na solução de referência quanto na borracha natural. Para Cr, Cu, Mn e Sb (Figuras 12-A, B, C e F), verifica-se que o início do sinal atômico dos elementos é registrado primeiro na análise de solução de referência e depois na análise da borracha natural. Este fato pode estar associado à interação destes elementos com a matriz da borracha natural durante a etapa de aquecimento da amostra.

Na determinação de Ni e Sn (Figuras 12-D e 12-G) observou-se maior sinal de fundo para a amostra, podendo este estar relacionado à co-volatilização do analito e da matriz, com a possível formação de espécies moleculares na fase de vapor.

Para Pb e Zn, (Figuras 12-E e 12-H), o sinal atômico foi registrado no mesmo instante, na análise da solução de referência e amostra. Neste caso, o comportamento térmico dos elementos durante a etapa de aquecimento da solução de referência e da borracha natural foi similar nas duas matrizes. O perfil de sinal obtido na determinação de Pb, em solução de referência e amostra, foi muito parecido, demonstrando que este elemento, dentre os estudados, é o que menos sofreu interferência da matriz da amostra durante a análise. Chumbo também foi o elemento que teve o sinal atômico integrado no menor tempo (4 s), seguido de Mn e Sn (em 5 s estes elementos tiveram seus sinais completamente integrados).

4.5.12. Sinal de fundo

Para Cr, Ni e Sn, apresenta-se na Figura 13 a variação do sinal de fundo em borracha natural, no intervalo em que foram otimizadas as temperaturas de pirólise e atomização, para massas de amostra próximas a 5 mg.

Para os demais analitos, o sinal de fundo medido em altura foi sempre desprezível para toda o intervalo de massa estudado e, por isto, os valores não são apresentados na Figura 13. Isto pode estar associado com a facilidade de eliminação da matriz da amostra durante a etapa de pirólise, pois, conforme já foi visto no item 4.5, com 1 mg de borracha natural houve perda total de massa a 700 °C.

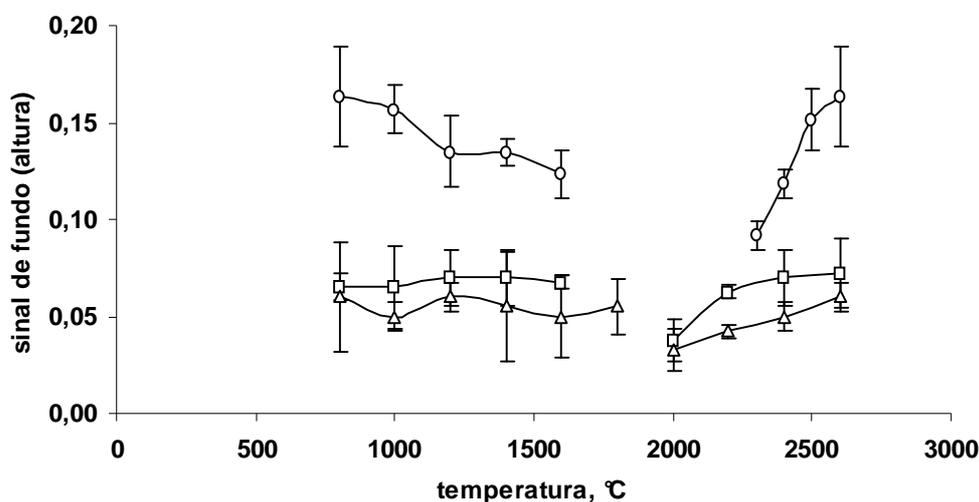


Figura 13. Variação do sinal de fundo para Cr (\triangle), Ni (\circ) e Sn (\square) nos intervalos de temperatura em que foram avaliadas as temperaturas de pirólise e atomização para cada elemento ($n = 3$).

Verifica-se na Figura 13 que os valores máximos registrados para o sinal de fundo, medido em altura, para Cr, Ni e Sn são 0,06, 0,17 e 0,07, respectivamente. Apesar do sinal de fundo ser relativamente baixo para os três analitos, existe uma tendência deste sinal aumentar com o aumento da temperatura de atomização. Este fato pode ser atribuído à volatilização de compostos residuais da queima da borracha natural, como impurezas, o que aconteceria com maior intensidade em temperaturas de atomização mais elevadas, aumentando assim a absorção da radiação de fundo. Para Ni,

conforme mencionado no item 4.5.4, na temperatura de pirólise de 1200 °C o sinal de fundo obtido para este elemento na borracha natural foi menor, quando comparado com os valores obtidos nas temperaturas de pirólise de 800 e 1000 °C. Isto indica, conforme o esperado, que em temperaturas de pirólise mais elevadas a matriz da amostra é eliminada de forma mais eficiente.

Martins *et al.*⁷⁸ observaram, após análises termogravimétricas, que em temperaturas superiores a 450 °C a borracha natural possui apenas 5% de sua massa inicial. Oliveira *et al.*⁸⁴ verificaram que a partir de 570 °C os resíduos da análise termogravimétrica da borracha natural são cinza e/ou impurezas. Estas observações justificam o fato de as amostras de borracha natural utilizadas neste estudo apresentarem sinal de fundo com valores insignificantes para a maioria dos analitos determinados.

4.5.13. Avaliação da exatidão dos resultados

Para avaliar a exatidão dos resultados obtidos por SoS-GFAAS, as amostras foram analisadas por ICP-MS (após decomposição por via úmida em sistema fechado) e uma das amostras foi analisada NAA (Tabela 7).

⁷⁸ MARTINS, M. A. *et al.*; *Thermochemica Acta* **474** (2008) 62-66.

⁸⁴ OLIVEIRA, L. C. S. *et al.*; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75**, (2004) 495-500.

Tabela 7. Resultados para borracha natural (n = 3 e resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$).

elemento	amostra					
	L1		L2		L3	
	SoS-GFAAS	ICP-MS	SoS-GFAAS	ICP-MS	SoS-GFAAS	ICP-MS
Cr	0,64 ± 0,09	0,48 ± 0,21	0,24 ± 0,02	0,20 ± 0,05	1,31 ± 0,18	1,21 ± 0,02
Cu	0,56 ± 0,06	0,53 ± 0,04	0,056 ± 0,008	0,048 ± 0,010	0,96 ± 0,10	0,88 ± 0,12
Mn	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,42 ± 0,03	0,42 ± 0,01
Ni	*0,31 ± 0,02	0,36 ± 0,02	< 0,009	< 0,03	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Pb	0,016 ± 0,001	< 0,02	0,017 ± 0,002	< 0,02	0,20 ± 0,03	0,25 ± 0,05
Sb	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,023 ± 0,003	< 0,02	< 0,006	< 0,02
Sn	*0,23 ± 0,01	0,17 ± 0,01	< 0,008	< 0,02	1,57 ± 0,18	1,66 ± 0,08
Zn	47,6 ± 2,4	52,1 ± 4,0	1577 ± 109	1607 ± 128	*15,2 ± 1,1	11,0 ± 0,9

	L4		L5	
Cr	1,12 ± 0,13	1,29 ± 0,08	0,90 ± 0,13	0,90 ± 0,13
Cu	*2,39 ± 0,02	2,32 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Mn	0,33 ± 0,04	0,33 ± 0,01	0,34 ± 0,04	0,34 ± 0,04
Ni	*0,47 ± 0,04	0,58 ± 0,05	*0,16 ± 0,02	*0,16 ± 0,02
Pb	0,022 ± 0,003	0,021 ± 0,003	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Sb	*0,032 ± 0,004	< 0,02	< 0,006	< 0,006
Sn	< 0,008	< 0,02	< 0,008	< 0,008
Zn	894 ± 61	789 ± 71	*34,2 ± 0,6	38,8 ± 1,6

* Resultado não equivalente estatisticamente com o obtido por ICP-MS.

** Resultados obtidos por NAA na amostra L5: Cr = 0,99 ± 0,17; Mn = 0,47 ± 0,01***; Sb = 0,017 ± 0,003**** e Zn = 36 ± 2.

*** Resultado não equivalente estatisticamente com o obtido por SoS-GFAAS e ICP-MS.

**** Resultado não equivalente estatisticamente com o obtido por SoS-GFAAS.

Dos valores mostrados na Tabela 7, a maioria não possui diferença estatística, ao nível de confiança de 95%, para os resultados das análises por SoS-GFAAS e ICP-MS.

Com relação aos resultados estatisticamente diferentes, para Ni, por exemplo, todos os valores de concentração obtidos por ICP-MS foram superiores aos obtidos por SoS-GFAAS, indicando a possibilidade de que as amostras possam ter sido contaminadas no processo de decomposição. Porém, as diferenças percentuais entre as médias não concordantes para Ni variaram de 14 a 19%, diferenças que podem ser consideradas aceitáveis dependendo do nível de precisão requerido, já que a concentração de Ni nestas amostras foi relativamente baixa.

Para Cu, das 5 amostras analisadas, apenas dois resultados não foram concordantes (amostra L4). Como a diferença relativa entre as médias obtidas por SoS-GF-AAS e ICP-MS para esta amostra foi de apenas 3% (ou $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$), considera-se que os resultados foram satisfatórios.

Com relação ao resultado de Mn não concordante, comparando-se as médias obtidas por NAA com as obtidas para ICP-MS e SoS-GFAAS na amostra L5, existe a possibilidade de que os resultados por NAA sejam superestimados, pois as médias obtidas para ICP-MS e SoS-GFAAS não apresentaram diferença estatística.

Para Sb, resultados estatisticamente diferentes foram observados para as amostras L4 e L5. Nestas duas amostras, a concentração deste elemento foi relativamente baixa, podendo este isto ter contribuído com a disparidade entre as médias.

Para a amostra L1, foi verificada a diferença estatística entre os resultados médios obtidos por SoS-GFAAS e ICP-MS para Sn. Como a concentração foi relativamente baixa, a diferença entre estas médias pode ser em função da baixa concentração e, dependendo da exatidão requerida, os resultados podem ser considerados satisfatórios.

Para Zn, na amostra L3 houve diferença estatística entre as médias obtidas por SoS-GFAAS e ICP-MS mas, se observarmos os resultados na Tabela 7, podemos concluir que esta diferença pode ser aceitável, dependendo da precisão requerida. No caso da amostra L5, observa-se que os resultados

de concentração obtidos por ICP-MS e SoS-GFAAS não são equivalentes, mas as médias obtidas por SoS-GFAAS e NAA são estatisticamente iguais.

De modo geral, consideram-se os resultados obtidos bastante satisfatórios, pois, dentre os pares de médias de resultados obtidos na análise por SoS-GFAAS e ICP-MS, a maioria forneceu resultados sem diferença estatística (teste *t-student*). Dentre os resultados diferentes estatisticamente, muitos podem ser aceitáveis dependendo do nível de exatidão requerido pelo analista.

Na Tabela 8 são mostrados os limites de detecção das técnicas de SoS-GFAAS e ICP-MS na determinação dos elementos-traço em borracha natural.

Tabela 8. Limites de detecção das técnicas SoS-GFAAS e ICP-MS (ng g^{-1}) para os elementos em borracha natural.

Elemento	SoS-GFAAS	ICP-MS
Cr	6,0	72
Cu	2,8*	20
Mn	0,45**	20
Ni	9,0	30
Pb	1,3	20
Sb	6,0	20
Sn	8,0	20
Zn	0,17***	60

*Linha 324,8 nm

**Sem fluxo de argônio durante a etapa de atomização

***Linha 213,9 nm

De acordo com a Tabela 8, verifica-se que a técnica de SoS-GFAAS possui limites de detecção inferiores (de 2,5 a 350 vezes) aos da técnica de ICP-MS. Estes limites fazem com que esta metodologia seja promissora para o controle de qualidade de borracha natural para, por exemplo, materiais que exijam um grau elevado de pureza.

Quanto à massa característica de cada analito, na linha espectral e programa de aquecimento em que as amostras foram quantificadas, obtiveram-se os valores de 2,6; 8,3; 9,0; 9,0; 10,8; 13,4; 25,5 e 1816 pg para Cr, Cu, Mn,

Ni, Pb, Sb, Sn e Zn, respectivamente. Para Cu, na linha principal, obteve-se o valor de massa característica de 4,2 pg, ou seja, em torno de 50% menor quando comparado com a linha espectral 327,4 nm. Para Mn, quando não foi adicionado argônio durante a atomização, obteve-se o valor de massa característica de 2,3 pg (4 vezes menor). No caso do Zn, o valor de massa característica foi de 0,5 pg utilizando a linha espectral 213,9 nm. Isto significa que, se necessário, estes analitos podem ser quantificados em borracha natural mesmo em concentrações menores do que as apresentadas pelas amostras utilizadas neste trabalho.

Ainda com relação à SoS-GFAAS, em todas as determinações, o RSD foi sempre inferior a 17% e a frequência de determinação foi de aproximadamente 4 amostras por hora.

4.6. Determinação de cromo em borracha de silicone por SoS-GFAAS

Análises preliminares da borracha de silicone por SoS-GFAAS, utilizando um equipamento com correção de fundo com lâmpada de deutério, mostraram que não seria possível a determinação deste elemento nesta matriz em função do elevado sinal de fundo observado nas análises. Mesmo para massas inferiores a 0,5 mg o sinal de fundo foi superior a 0,5 em altura. Portanto, optou-se pela utilização de um espectrômetro com correção de fundo baseado no efeito Zeeman. Neste caso, apesar da melhora em relação à correção do sinal de fundo, este ainda foi elevado e/ou não foi adequadamente corrigido pelo sistema de correção de fundo. Além disso, o sinal atômico não foi integrado em 12 s para massas próximas a 0,5 mg e nem sempre foi possível estabelecer a etapa de “autozero” anteriormente à etapa de atomização.

Como os problemas de integração de sinal atômico podem estar relacionados com a volatilização concomitante da matriz da borracha de silicone com o Cr durante a etapa de atomização, uma segunda etapa de pirólise foi adicionada ao programa de aquecimento do forno, na temperatura de 200 °C por 30 segundos (*cool down*). Porém, esta tentativa também não contribuiu com a redução do sinal de fundo, nem com a melhora do sinal atômico para Cr.

Quando uma etapa de pirólise adicional, anterior a etapa de pirólise pré-existente, de 30 s a 900 °C foi adicionada ao programa de aquecimento, verificou-se redução significativa do sinal de fundo e não foi mais verificado problema em relação a etapa de “autozero” anteriormente à etapa de atomização (Figura 14).

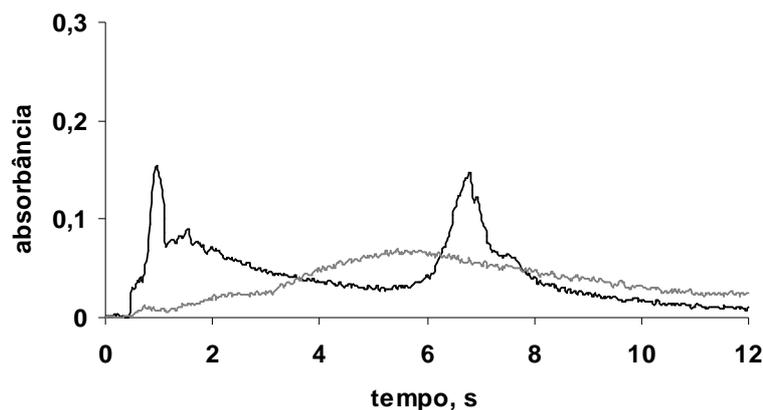


Figura 14. Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em borracha de silicone (0,572 mg) utilizando corretor de fundo baseado no efeito Zeeman.

Provavelmente, esta etapa de pirólise auxiliou na remoção de parte da matriz já que, conforme mostrado no item 4.5, foi verificado 60% de perda de massa após aquecimento de 1 mg de borracha de silicone a 900°C durante 30 s. Belarra *et al.*⁶⁶ também utilizaram etapa de pirólise adicional para a determinação de Sn em poli(cloreto de vinila) mediante a técnica de SoS-GFAAS. No presente trabalho, a utilização de duas etapas de pirólise auxiliou na correção do sinal de fundo pelo corretor baseado no efeito Zeeman. Entretanto, conforme pode ser observado na Figura 14, os sinais transientes continuaram com elevado tempo de integração.

Apesar de alguns autores não verificarem vantagens no uso de modificadores químicos para a determinação de Cr em matrizes complexas³³, trabalhos científicos têm demonstrado vantagens quando da adição de nitrato

⁶⁶ BELARRA, M. A. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 787-795.

³³ BOLSAN, R. C. *et al.*; *Talanta* **74** (2007) 119-124.

de magnésio como modificador químico para a determinação de Cr.⁸⁵⁻⁸⁷ Outros trabalhos utilizaram o $Mg(NO_3)_2$ associado ao modificador químico paládio⁸⁶ ou ródio.⁶⁴ No presente trabalho não foi verificada nenhuma vantagem na adição de Pd e Rh (5 e 1 μg , respectivamente) em associação ao $Mg(NO_3)_2$ (20 ng de Mg), em comparação a adição apenas de 20 ng de Mg. Sendo assim, foi realizado um estudo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Cr, com a adição de 20 μg de Mg.

Na Figura 15 são mostradas as curvas de temperatura de pirólise (intervalo de 1000 a 2000 °C) e atomização (intervalo de 2100 a 2600 °C) do Cr, com e sem a adição de modificador químico (20 μg de Mg).

⁸⁵ BERMEJO-BARRERA, P. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 777-786.

⁸⁶ MONTEIRO, M. I. C.; AVILA, A. K.; NEUMANN, R.; *Analytica Chimica Acta* **428** (2001) 265-278.

⁸⁷ DEAKER, M.; MAHER, W.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 1193-1207.

⁶⁴ THOMAIDIS, N. S. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11** (1996) 31-36.

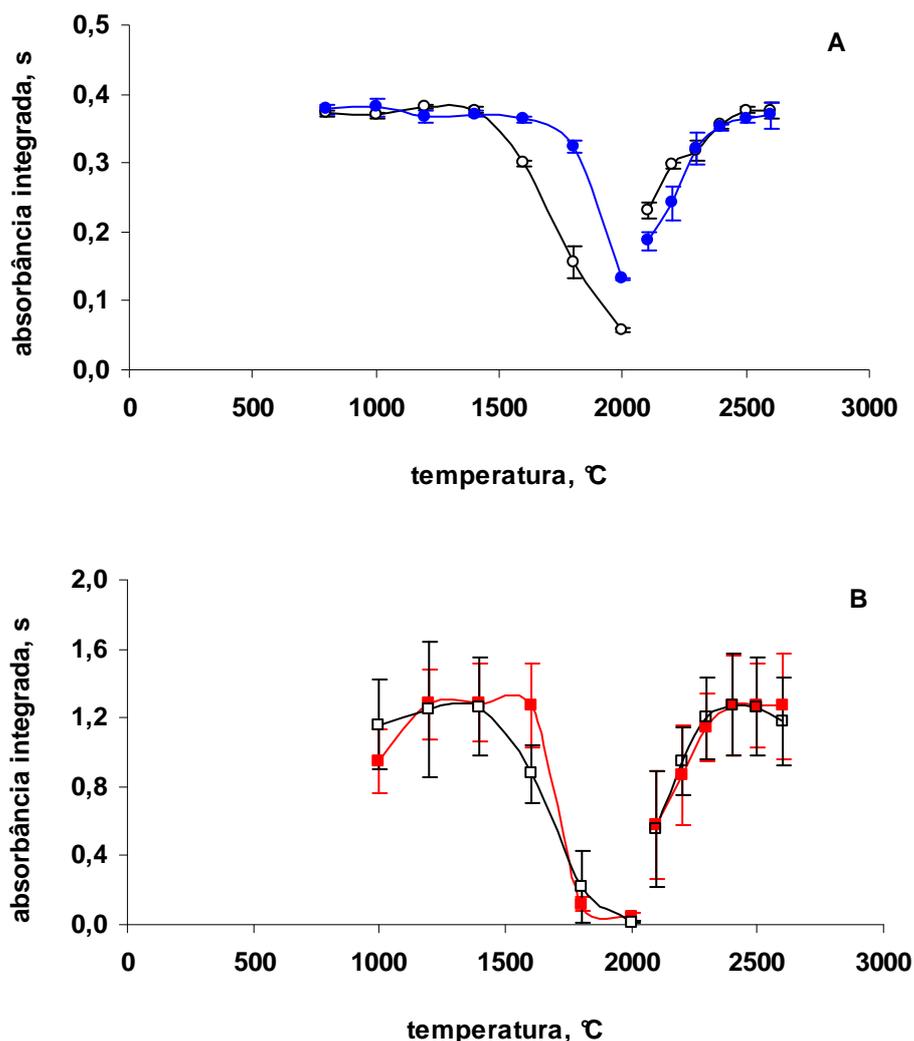


Figura 15. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 500 pg de Cr em solução de referência (A), com (-●-) e sem (-○-) adição de Mg, e borracha de silicone, amostra S1, (B), com (-■-) e sem adição de Mg (-□-). Cada ponto representa a média e o desvio padrão (n = 3).

Analisando-se a Figura 15-A, verifica-se que para a solução de referência, a adição de 20 µg de Mg ampliou a temperatura máxima de pirólise a ser utilizada, de 1400 a 1600 °C. A possibilidade de utilização de temperaturas de pirólise mais elevadas, em função da adição do modificador químico Mg para a determinação de Cr, também foi observada por outros autores.⁶¹ Para a temperatura de atomização, nenhuma diferença significativa

⁶¹ DITTRICH, K; FUCHS, H.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 5 (1990) 39-43.

entre os valores de absorvância integrada foi observada com a adição de Mg, e a temperatura de 2500 °C foi selecionada para testes posteriores.

Na Figura 15-B é possível verificar o comportamento térmico do Cr em borracha de silicone com e sem a adição de modificador químico. Observa-se que, com a adição de Mg, a temperatura de pirólise também pode ser estendida de 1400 °C para 1600 °C, e nesta temperatura o valor de absorvância integrada para Cr não difere estatisticamente do valor obtido a 1400 °C. Isto é muito importante, pois a 1400 °C, com e sem adição de Mg, os sinais atômicos tinham elevado tempo de integração, nem sempre sendo integrados em 12 s para massas próximas a 0,5 mg. Como o resíduo de borracha de silicone após aquecimento a 1600 °C é menor, quando comparado ao resíduo após a temperatura de 1400 °C (Figura 1- B), a melhora no perfil do sinal analítico quando do uso de temperatura de pirólise mais elevada deve ser em função da menor quantidade de amostra residual na etapa de atomização do Cr.

Quanto à curva de atomização para Cr em borracha de silicone, observa-se que a estabilidade térmica na presença do modificador foi maior, podendo ser estendida até 2600 °C. Mas, como nenhum ganho adicional foi observado, considerou-se a temperatura de 2500 °C suficiente para a atomização do analito na amostra. Também não foi observada diferença significativa quanto aos desvios padrão obtidos com a adição do modificador químico.

Alguns autores têm descrito que o sucesso na determinação de Cr em algumas matrizes se deve a utilização de modificadores químicos adequados.⁸⁵ Deaker e Maher⁸⁷ observaram que, além de interações químicas do modificador Mg com a matriz da amostra, fenômenos físicos, como sorção e oclusão, podem alterar a taxa de difusão do analito durante a etapa de aquecimento da amostra. Através de microanálise elementar, Prell *et al.*⁸⁸ verificaram que Mg e O permanecem distribuídos ao longo da plataforma de grafite após o aquecimento desta, sugerindo que, durante o processo de atomização, ocorrem reações em fase gasosa e que o Mg_(g) oriundo da plataforma de grafite resulta da volatilização de seu óxido, seguido da

⁸⁵ BERMEJO-BARRERA, P. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 777-786.

⁸⁷ DEAKER, M.; MAHER, W.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 1193-1207.

⁸⁸ PRELL, L. J.; STYRIS, D. L.; REDFIELD, D. A.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **6** (1991) 25-32.

dissociação na fase de vapor. Deaker e Maher⁸⁷ também verificaram que MgO pode permanecer no formo de grafite até a temperatura de 2000 °C. Sendo assim, a estabilização do Cr provavelmente é devido à formação de MgO e sorção de compostos de Cr em sua superfície.

Para estudos posteriores, as temperaturas de 1400 e 2500°C foram selecionados para pirólise e atomização, respectivamente, na ausência de Mg; na presença deste modificador químico, as temperaturas de 1600 e 2500 °C foram selecionados.

Na Figura 16 apresentam-se os sinais atômicos obtidos na determinação de Cr em borracha de silicone com e sem a adição de modificador químico, nas temperaturas selecionadas.

⁸⁷ DEAKER, M.; MAHER, W.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 1193-1207.

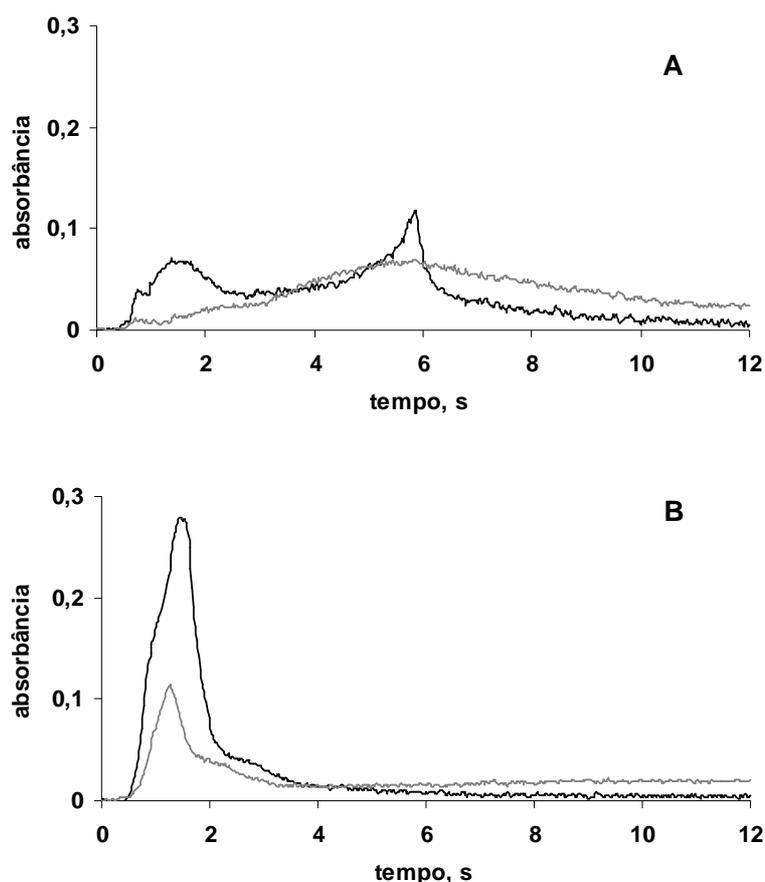


Figura 16. Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em borracha de silicone sem (A) e com (B) adição de Mg. A: 0,442 mg de amostra, 0,3914 s de absorbância integrada, $1,19 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr; B: 0,375 mg de amostra, 0,350 s de absorbância integrada, $1,30 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr.

Na Figura 16 verifica-se a melhora do perfil do sinal de Cr com a adição de Mg (Figura 16-B), em relação ao sinal obtido na ausência deste modificador químico (Figura 16-A). Assim, pode-se dizer que a ação do Mg na estabilização do Cr na matriz da amostra de borracha de silicone favorece a determinação deste elemento, pois é possível utilizar a temperatura de pirólise de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e obter sinais atômicos mais gaussianos. Para o Cr na solução de referência, nenhuma melhora no perfil do sinal atômico foi observada quando Mg foi adicionado.

Em relação ao sinal de fundo, pode ser observado na Figura 16 que este foi maior (em altura) na presença de Mg. Para a solução de referência também

foi observado sinal de fundo maior (0,07 em altura) na presença de Mg. (Figura 17).

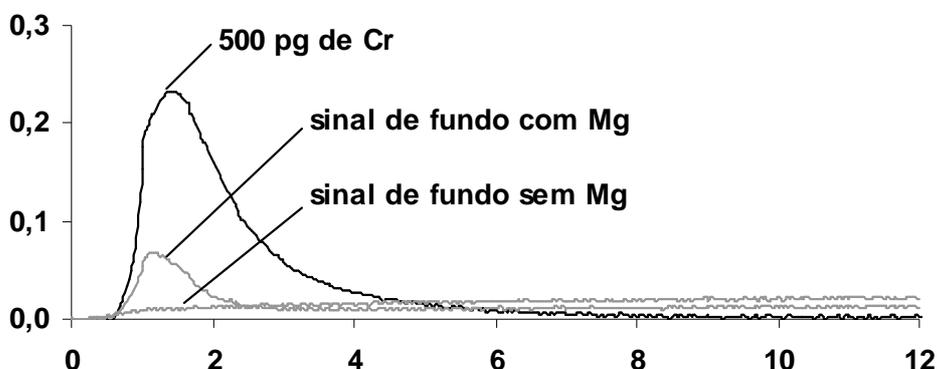


Figura 17. Sinal atômico (preto) e de fundo (cinza) para Cr em solução de referência. Massa de Cr: 500 pg; absorvância integrada: 0,4010 s.

Burguera *et al.*⁸⁹ também observaram elevado sinal de fundo quando Mg foi utilizado como modificador químico na determinação de Cr em urina por GFAAS. Como o valor máximo de sinal de fundo não foi maior que 0,4 (em altura) na determinação de Cr em borracha de silicone e 0,07 na solução de referência, no presente trabalho não houve problema em relação ao sinal de fundo.

Na Tabela 9, são citadas as condições do programa de aquecimento estabelecido para a determinação de Cr em borracha de silicone, com a adição de 20 µg de Mg.

⁸⁹ BURGUERA, J. L. *et al.*; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 821-825.

Tabela 9. Programa de temperatura e tempo usado para a determinação de Cr por SoS-GFAAS.

Secagem	
Temperatura/°C	130
Rampa/°C s ⁻¹	10
Tempo/s	30
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0,5
Pirólise 1 / Pirólise 2	
Temperatura/°C	900/1600
Rampa/°C s ⁻¹	100
Tempo/s	30
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0
Atomização	
Temperatura/°C	2500
Rampa/°C s ⁻¹	3000
Tempo/s	12
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0
Limpeza	
Temperatura/°C	2600
Rampa/°C s ⁻¹	1000
Tempo/s	6
Vazão de Ar/l min ⁻¹	0

4.6.1. Faixa de trabalho e intervalo de massa

Foi verificada a linearidade para a curva analítica na determinação de Cr no intervalo de massa de 100 a 1500 pg, com coeficiente de determinação igual a 0,998.

Assim como foi feito para a determinação de elementos-traço em borracha natural, estudo relacionado com a quantidade de massa possível de ser usada na análise também foi realizado para a borracha de silicone (Figura 18).

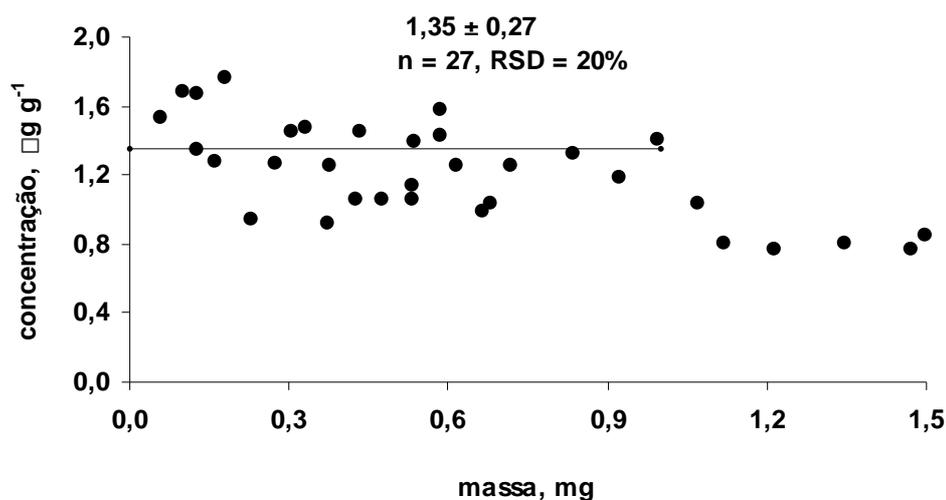


Figura 18. Intervalo de massa de borracha de silicone usada para a determinação de Cr por SoS-GFAAS. A linha horizontal representa a média; os valores para média e desvio padrão (em $\mu\text{g g}^{-1}$) são informados na figura.

O gráfico da massa de amostra *versus* a concentração de Cr mostrado na Figura 18 indica que até 1 mg de borracha de silicone pode ser introduzido no forno para a quantificação do elemento. Massas superiores a 1 mg forneceram resultados de concentração subestimados (nem sempre foram integrados em 12 s). Mesmo com a adição de massas maiores que 20 μg do modificador químico Mg, não foi observada melhora no sinal atômico para massas de amostra acima de 1 mg.

4.6.2. Avaliação da exatidão dos resultados para borracha de silicone

Na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos na determinação de Cr nas amostras de borracha de silicone por ICP-MS, após decomposição por via úmida, e por SoS-GFAAS.

Tabela 10. Resultados da análise da borracha de silicone (n = 3).

amostra	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	SoS-GFAAS	ICP-MS
S1	1,35 \pm 0,27	1,28 \pm 0,15
S2	0,58 \pm 0,09	0,49 \pm 0,05
S3	1,41 \pm 0,27	1,31 \pm 0,13
S4	1,07 \pm 0,19	0,99 \pm 0,15

O teste *t-student* indicou que todos os pares de médias mostrados na Figura 10 não diferem estatisticamente. Embora o desvio padrão para a determinação de Cr por ICP-MS esteja compreendido no intervalo de 10 a 15% e, para a determinação por SoS-GFAAS, no intervalo de 16 a 20%, os resultados obtidos por SoS-GFAAS podem ser considerados satisfatórios.

Conforme já foi mencionado, a massa de amostra pode afetar bastante a homogeneidade de distribuição dos analitos na amostra e a precisão dos resultados.²⁹ Na análise de borracha de silicone por SoS-GFAAS a massa máxima de amostra empregada em cada replicata foi de 1 mg, enquanto que para a determinação por ICP-MS foram usados 250 mg de borracha de silicone em cada replicata. Assim, a diferença dos desvios obtidos empregando as duas técnicas pode estar relacionada à diferença de massa utilizada, já que a massa usada possui relação com a heterogeneidade da amostra.

Ainda, de um modo geral, os desvios obtidos na determinação de elementos-traço em borracha natural foram bastante inferiores aos obtidos na determinação de Cr em borracha de silicone. Isto pode estar associado ao tamanho das partícula da amostra,^{6,47,48} que foi de 250 μm para borracha natural e de 1 a 2 mm para borracha de silicone.

Por fim, considerando-se que na análise por SoS-GFAAS não existe uma etapa prévia de decomposição da amostra para solubilização do analito, os riscos de perda de analito e contaminação de amostra em função desta etapa da análise são eliminados. Já para a análise por ICP-MS, a etapa de

²⁹ BELARRA, M. A. *et al.*; *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.

⁶ KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.

⁴⁷ ROSSBACH, M.; GROBECKER, K.; *Accreditation and Quality Assurance* **4** (1999) 498-503.

⁴⁸ ZEISLER, R.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **360** (1998) 376-379.

decomposição da amostra por via úmida em sistema fechado pode contribuir para que ocorra contaminação.

O LOD para a determinação de Cr por SoS-GFAAS foi 29 ng g^{-1} e a massa característica foi $5,8 \text{ pg}$. Ao utilizar a técnica de ICP-MS, o LOD obtido para Cr foi 87 ng g^{-1} (3 vezes superior).

É importante ressaltar que o LOD obtido pelo método proposto é bastante inferior ao limite máximo permitido para Cr em borracha de silicone destinada a implantes cirúrgicos ($10 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), conforme a ISO 14849,¹⁵ podendo esta metodologia ser promissora na análise de materiais que exijam pureza elevada.

4.7. Comparação entre as técnicas SoS-GFAAS e ICP-MS

A Tabela 11 apresenta dados comparativos entre as técnicas SoS-GFAAS e ICP-MS, na determinação de elementos-traço em borracha natural e Cr em borracha de silicone.

¹⁵ ISO 14949, *Implants for surgery - Two-part addition-cure silicone elastomers*, 2002.

Tabela 11. Comparação entre SoS-GFAAS e ICP-MS.

Item	SoS-GFAAS	ICP-MS
1. Preparo da amostra	NR: moagem e secagem SR: cortes com tesoura	NR: moagem, secagem e decomposição por via úmida com HNO ₃ (5 ml), HCl (1 ml) e H ₂ O ₂ (1 ml) durante 55 min. SR: cortes com tesoura e decomposição por via úmida com HNO ₃ (6 ml) e HF (2 ml) durante 47 min
2. Geração de resíduos	baixa	relativamente elevada
3. Massa de amostra	NR: 0,05 a 5 mg SR: 0,05 a 1 mg	NR: 400 mg SR: 250 mg
4. Intervalo de limite de detecção (ng g ⁻¹)	De 0,17 (Zn) a 29 (Cr)	De 20 (Cu, Mn, Pb, Sb, Sn) a 87 (Cr)
5. Risco de contaminação	baixo	relativamente elevado
6. RSD (%)	SR: 16 a 20	SR: 10 a 15
7. Concordância entre técnicas	NR: maioria das amostras e analitos com resultados concordantes SR: todas as amostras com resultados concordantes	
NR: borracha natural	SR: borracha de silicone	

De um modo geral, podemos verificar na Tabela 11 que o preparo da amostra para análise de borracha natural e de silicone por SoS-GFAAS requer apenas processos físicos de moagem, enquanto que para ICP-MS, ácidos inorgânicos foram necessários para a decomposição por via úmida. Isto fez com que a geração de resíduos fosse inferior na análise por SoS-GFAAS, em relação a análise por ICP-MS. Ainda, a redução de etapas analíticas ao utilizar SoS-GFAAS, diminuiu as chances de contaminação da amostra e perda de analito.

A massa de amostra necessária para determinação de elementos-traço por SoS-GFAAS foi bastante inferior, quando comparada com a massa necessária para a decomposição das amostras por via úmida para a determinação por ICP-MS. Os limites de detecção foram menores para todos os analitos pelo método proposto, em relação ao método que utiliza decomposição por via úmida e determinação por ICP-MS.

Em relação à precisão das técnicas, para borracha natural verificou-se similaridade entre os RSDs obtidos entre as medidas para a maioria dos analitos e amostras. Para a borracha de silicone, o RSD entre as medidas foi inferior utilizando ICP-MS, mas considerado aceitável para SoS-GFAAS.

Os valores de concentração obtidos na análise de elementos-traço em borracha natural e Cr em borracha de silicone foram concordantes para a grande maioria das amostras e analitos e, para os resultados não concordantes, diferenças aceitáveis foram observadas.

5. CONCLUSÃO

Foi possível determinar Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn e Zn em borracha natural e Cr em borracha de silicone por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos. A calibração do equipamento pôde ser realizada com soluções de referência e, para análise de borracha natural, um equipamento com corretor de fundo com lâmpada de deutério foi suficiente, não sendo necessário sistema de correção de fundo com maior desempenho (por exemplo, por efeito Zeeman). Por outro lado, para a determinação de Cr em de borracha de silicone foi necessário o uso de corretor de fundo baseado no efeito Zeeman e a adição de 20 µg de Mg como modificador químico. Resultados concordantes foram obtidos para a maioria das amostras e analitos, quando comparados com ICP-MS (após decomposição por via úmida em sistema fechado) e/ou NAA.

Com respeito à decomposição por via úmida, somente sistemas que utilizam radiação micro-ondas operando sob elevada pressão foram capazes de decompor amostras de borracha natural, sem restar resíduos da decomposição sob a forma de material particulado. Quanto à borracha de silicone, apenas na presença de HF foi possível obter resultados satisfatórios na decomposição dessa borracha por via úmida.

Na decomposição por via seca das amostras de borracha natural, os elevados valores dos brancos podem inviabilizar a determinação de elementos em baixas concentrações (como foi observado para Cr, Cu, Mn e Ni neste estudo). Para borracha de silicone, na decomposição por via seca houve a perda de amostra durante o aquecimento. Por isto, estes procedimentos não são indicados para a decomposição destas amostras, com vistas à determinação de elementos-traço.

Dentre as vantagens da SoS-GFAAS, destacam-se o mínimo preparo de amostra, diminuindo a possibilidade de contaminação e perda de analito, a diminuição na geração de resíduos e os baixos limites de detecção obtidos, permitindo quantificar elementos em baixas concentrações. Considerando-se a massa de amostra empregada, até 5 e 1 mg para borracha natural e de silicone, respectivamente, a precisão obtida foi aceitável.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e levando-se em consideração as vantagens apresentadas, é possível a implementação de uma rotina analítica para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Sb, Sn, Pb e Zn em borracha natural e Cr em borracha de silicone, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos.

Por fim, a metodologia proposta pode ser uma alternativa para a determinação de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn em borracha natural, sem a necessidade dos métodos de preparo de amostra previstos em resoluções ou normas e que utilizam ensaios morosos como os de migração de elementos químicos^{10,12} ou decomposição por via seca¹³ e para a determinação de Cr em borracha de silicone, como uma alternativa no controle de qualidade de implantes cirúrgicos, conforme previsto pelo FDA¹⁴ e pela ISO¹⁵.

¹⁰ AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução n.º 105, de 19 de maio de 1999.*

¹² AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução RDC n.º 17, de 17 de março de 2008.*

¹³ Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods D 4004-06, 2006.

¹⁴ U. S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration - Guidance for Industry and FDA Staff – Saline, Silicone Gel, and Alternative Breast Implants, 2006.

¹⁵ ISO 14949, *Implants for surgery - Two-part addition-cure silicone elastomers*, 2002.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LAMBERTY, A.; VANBORM, 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 Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001) 811-818.
2. CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C.; A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico, *Química Nova* **31** (2008) 1533-1542.
3. SIMPSON, R. B.; *Rubber basics*. Shropshire: Rapra Technology, 2002. 202 p.
4. TINKER, A. J.; JONES, K. P.; *Blends of natural rubber*. London: Chapman & Hall, 1998. 278 p.
5. KRISHEN, A.; SCHAFER, M. A.; *Natural Rubber*, Akron: Elsevier 2005. 257 p.
6. KURFÜRST, U.; *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423 p.
7. GOUDIE, J. L.; OWEN, M. J.; ORBECK, T.; *A review of possible degradation mechanisms of silicone elastomers in high voltage insulation application*. Midland: Dow Corning Corporation, 1998. 127 p.
8. MORTON, M.; *Rubber Technology*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 603 p.
9. *Manual for the rubber industry*, Development Section, Leverkusen: Bayer AG, 1993. CD-ROM.

10. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução n.º 105, de 19 de maio de 1999*. Disponível em: www.anvisa.gov.br/e-legis/. Acesso em 23 de fevereiro de 2011.
11. ZENEBON, O.; MURATA, L. T. F.; PASCUET, N. ; ALCÂNTARA, M. R. S.; NUNES, M. C. D.; RIBEIRO, E. R.; TIGLEA, P.; Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos, *Revista do Instituto Adolfo Lutz* **63** (2004) 56-62.
12. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). *Resolução RDC n.º 17, de 17 de março de 2008*. Disponível em: www.anvisa.gov.br/e-legis/. Acesso em 15 de janeiro de 2011.
13. Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Methods for *Rubber - Determination of Metals Content by Flame Atomic Absorption (AAS) Analysis*, D 4004-06, 2006.
14. U. S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration - *Guidance for Industry and FDA Staff – Saline, Silicone Gel, and Alternative Breast Implants*, 2006. Disponível em: www.fda.gov/cdrh/ode/guidance. Acesso em 29 de dezembro de 2010.
15. ISO 14949, *Implants for surgery - Two-part addition-cure silicone elastomers*, 2002.
16. CROMPTON, R.; *Determination of additives in polymers and rubbers*, Shropshire: Rapra Technology 2007. 437 p.
17. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G.; Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* **76** (2004) 3525-3529.

18. 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, *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 1065-1071.
19. MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; MESKO, M. F.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Evaluation of sample preparation methods for elastomers digestion for further halogens determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **397** (2010) 563-570.
20. MANS, C.; HANNING, S.; SIMONS, C.; WEGNER, A.; JANBEN, A.; KREYENSCHMIDT, M.; Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 116-122.
21. SIMONS, C.; MANS, C.; HANNING, S.; JANBEN, A.; RADTKE, M.; REINHOLZ, U.; OSTERMANN, M.; MICHAELIS, M.; WIENOLD, J.; ALBERC, D.; KREYENSCHMIDT, M.; Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001–BAM H010 by means of synchrotron m-XRF and LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010) 40-43.
22. HELALA, A. I.; ZAHRANA, N. F.; MOHAMEDA, R. A.; MOHSENA, H. T.; BECKERB, J. S.; KOBZEVIC, A. P.; HASHADD, A. H.; Trace elements analyses of zircon sample by integration of the LA-ICP-MS, EDS and RBS methods, *International Journal of Mass Spectrometry* **221** (2002) 139-146.
23. VAN KAN, J. A.; VIS, R. D.; Total reflection PIXE (TPIXE) and RBS for surface and trace element analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **109-110** (1996) 85-93.

24. L'VOV, B. V.; The analytical use of atomic spectra, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **17** (1961) 761-770.
25. WELZ, B.; Atomic absorption spectrometry – pregnant again after 45 years, *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 2081-2094.
26. CAL-PRIETO, M. J.; SOTELO, M. F.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; MAHÍA, P. L.; MUNIATEGUI, S.; PRADA, D.; Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* **56** (2002) 1-51.
27. VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L.; Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – a critical review of the development between 1995 and 2005, *Applied Spectroscopy Reviews* **41** (2006) 377-400.
28. WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941 p.
29. BELARRA, M. A.; RESANO, M.; VANHAECKE, F.; MOENS, S.; Direct solidsampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends in Analytical Chemistry* **21** (2002) 828-839.
30. MATTOS, J. C. P.; RODRIGUES, L. F.; FLORES, E. M. M.; KRIVAN, V.; Determination of trace impurities in aluminum nitride by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011) 637-643.
31. MELLO, P. A.; RODRIGUES, L. F.; NUNES, M. A. G.; MATTOS, J. C. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Determination of metal impurities in carbon nanotubes by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **22** (2011) 1040-1049.

32. 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23** (2008) 931-937.
33. BOLZAN, R. C.; RODRIGUES, L. F.; MATTOS, J. C. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction, *Talanta* **74** (2007) 119-124.
34. RODRIGUES, L. F.; MATTOS, J. C. P.; DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; FLORES, E. M. M.; Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **62** (2007) 933-938.
35. FLORES, E. M. M.; MATTOS, J. C. P.; NUNES, A. M.; MARTINS, A. F.; DRESSLER, V. L.; Influence of citric acid as organic chemical modifier for lead determination in dietary calcium supplements samples by graphite furnace atomic, *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 687-692.
36. KRIVAN, V.; JANICKOVA, P.; A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method for determination of trace elements in zirconium dioxide, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382** (2005) 1949-1957.
37. KRIVAN, V.; SCHÄFFER, U.; Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **371** (2001) 859-866.
38. KRIVAN, V.; HUANG, M. D.; Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentoxide, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **368** (2000) 227-234.

39. KRIVAN, V.; ORNUNG, M.; Determination of trace impurities in high purity tungsten by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using a transversely heated graphite tube, *Analytical Chemistry* **70** (1998) 3444-3451.
40. KRIVAN, V.; HUANG, M. D.; Direct analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high-purity titanium, *Analytical Chemistry* **70** (1998) 5312-5321.
41. SCHRON, W.; DETCHEVA, A.; DRESSLER, B.; DANZER, K.; Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361** (1998) 106-109.
42. KRIVAN, V.; LUCIC, M.; Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powders, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 1133-1139.
43. KRIVAN, V.; FRIESE, K., C.; SCHUIERER, O.; Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high purity tantalum powders, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **51** (1996) 1223-1233.
44. DOCEKAL, B.; KRIVAN, V.; Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicate by solid sampling GF AAS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **50** (1995) 517-526.
45. KOSHINO, Y.; NARUKAWA, A.; Determination of trace metal impurities in graphite powders by acid pressure decomposition and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* **118** (1993) 827-830
46. MICHEL, R. G.; IRWIN, R.; MIKKELSEN, A., DOUGHERTY, J. P.; PRELI, F. R.; Direct solid sampling of nickel based alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry with aqueous calibration, *Spectrochimica Acta Part*

- B* **45** (1990) 903-915.
47. ROSSBACH, M.; GROBECKER, K.; Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, *Accreditation and Quality Assurance* **4** (1999) 498-503.
 48. ZEISLER, R.; Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **360** (1998) 376-379.
 49. KASHIKI, M.; OSHIMA, S.; A new method for the nebulization of solid samples for atomic absorption spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* **51** (1970) 387-392.
 50. 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 489-494.
 51. LANGMYHR, F. J.; The solid sampling technique of atomic absorption spectrophotometry – what can the method do?, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **322** (1985) 654-656.
 52. VANHAECKE, F.; RESANO, M.; VERSTRAETE, M.; MOENS, L.; DAMS, R.; Multielement Analysis of Polyethylene Using Solid Sampling Electrothermal Vaporization ICP Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **72** (2000) 4310-4316.
 53. BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C.; Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **6** (1991) 353-374.
 54. FLÓRIÁN, K.; HASSLER, J.; PLIESOVSKÁ, N.; SCHRÖN, W.; Direct spectrochemical analysis of solids: a method for characterization of

- sediments, *Microchemical Journal* **54** (1996) 375-383.
55. EDIGER, R. D.; Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification, *Atomic Absorption Newsletter* **14** (1975) 127-130.
 56. VOLYNSKII, A., B.; Chemical Modifiers in Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* **58** (2003) 905-921.
 57. WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **11** (1986) 1157-1165.
 58. TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; MANDJUKOV, P. B.; Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Reviews* **13** (1990) 225-274.
 59. MOFOLO, R. M.; KATSKOV, D. A.; TITTARELLI, P.; GROTTI, M.; Vaporization of In nitrate in the presence of chemical modifiers, *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2001) 375-381.
 60. LIANG, Z.; LONARDO, R. F.; TAKAHASHI, J.; MICHEL, R. G.; PRELI, F. R. JR.; Laser-excited fluorescence spectrometry of phosphorus monoxide and phosphorus in an electrothermal atomizer: determination of phosphorus in plant and biological reference materials and in nickel alloys, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7** (1992) 1019-1028.
 61. DITTRICH, K; FUCHS, H.; Analytical applications of furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part. 5. Study of the MONES of PO and HPO for the determination of trace amounts of phosphorus, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **5** (1990) 39-43.
 62. The THGA Graphite Furnace: *Techniques and Recommended Conditions*,

Überlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer, 1991.

63. BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PINEIRO, A.; MOREDA-PINEIRO, J.; BERMEJO-BARRERA, A.; Determination of nickel in human scalp hair by slurry sampling - electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **349** (1997) 319-325.
64. THOMAIDIS, N. S.; PIPERAKI, E. A.; POLYDOROU, C. K.; EFSTATHIOU, C. E.; Determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry with various chemical modifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11** (1996) 31-36.
65. HEMMERLIN, M.; MERMET, J. M.; Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency, *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996) 579-589.
66. 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, *Spectrochimica Acta Part B* **54** (1999) 787-795.
67. 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18** (2003) 1477-1484.
68. WOLF, R. E.; THOMAS, C.; BOHLKE, A.; Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS, *Applied Surface Science* **127-129** (1998) 299-303.

69. 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15** (2000) 1383-1388.
70. 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, *Analytica Chimica Acta* **571** (2006) 142-149.
71. DOBNEY, M. A.; MANK, A. J. G.; GROBECKER, K. H.; CONNELLY, P.; KOSTER, C. G.; Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers, *Analytica Chimica Acta* **423** (2000) 9-19.
72. BICHINHO, K. M.; PIRES, G. P.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. dos; WOLF, C. R.; Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60** (2005) 599-604.
73. NOMURA, D. H.; MATEUS, S. F.; SAIKI, M.; BODE, P.; Characterization of inorganic components in plastic materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **244** (2000) 61-65.
74. SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Determination of inorganic constituents and polymers in metallized plastic materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 9-13.
75. Milestone, *Application notes for digestion*, Milestone, Itália: 2006.
76. Multiwave 3000 Software Equipment, Anton Paar, Graz, Áustria.

77. FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; GONZÁLEZ, N.; MUGICA, A.; BERNICOT, C.; Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR, *Thermochimica Acta* **444** (2006) 65-70.
78. MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MCMAHAN, C. M.; BRICHTAC, J. L.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones, *Thermochimica Acta* **474** (2008) 62-66.
79. CHENG-PENG, L.; JIE-PING, Z.; LEI, Y.; SI-DONG, L.; LING-XUE, K.; TING-TING, H.; Studies on the properties and the thermal decomposition kinetics of natural rubber prepared with calcium chloride, *e-Polymers* **72** (2010) 1-9.
80. HRON, P.; SLECHTOVÁ, J.; Shape memory of composites based on silicone rubber and, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **268** (1999) 29-35.
81. TIMPE Jr., D. C.; Silicone rubber flame resistance, *Rubber and Plastic News* **6** (2007) 1-6.
82. ATKINS, D. C.; MURPHY, C. M.; SAUDENDERS, C. E.; Polimethylsiloxanes: thermal and oxidation stabilities, *Industrial and engineering chemistry* **39** (1947) 1395-1401.
83. EHSANI, M.; BORSI, H.; GOCKENBACH, E.; MORSHEDIAN, J.; BAKHSHANDEH, G. R.; An investigation of dynamic mechanical, thermal, and electrical properties of housing materials for outdoor polymeric insulators, *European Polymer Journal* **40** (2004) 2495-2503.
84. OLIVEIRA, L. C. S.; ROSA, D P; ARRUDA, E J; COSTA, R. B. da; GONÇALVES, P. de S.; DELBEN, A.; Comparative studies of latex obtained of rubber tree clones (*Hevea brasiliensis*) series IAC 328 Votuporanga - SP. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75**, (2004) 495-500.

-
85. BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PINEIRO, J.; MOREDA-PINEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A.; Usefulness of the chemical modification and the multi-injection technique approaches in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of silver, arsenic, cadmium, chromium, mercury, nickel and lead in sea-water, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13** (1998) 777-786.
 86. MONTEIRO, M. I. C.; AVILA, A. K.; NEUMANN, R.; Determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry in waters using a forked platform and co-injection of Mg as chemical modifier, *Analytica Chimica Acta* **428** (2001) 265-278.
 87. DEAKER, M.; MAHER, W.; Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 1193-1207.
 88. PRELL, L. J.; STYRIS, D. L.; REDFIELD, D. A.; Comparison of atomization mechanisms for group IIA elements in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **6** (1991) 25-32.
 89. BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; RONDON, C.; RODRÍGUEZ, L.; CARRERO, P.; PETIT DE PENA, Y.; BURGUERA, E.; Determination of chromium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using different chemical modifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14** (1999) 821-825.