



UFSM

**DECOMPOSIÇÃO DE POLÍMERO À BASE DE ENXOFRE PARA POSTERIOR
DETERMINAÇÃO DE Ca, Fe e Na POR ICP OES**

Fernando Cappelli Fontanive

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2010

**DECOMPOSIÇÃO DE POLÍMERO À BASE DE ENXOFRE PARA
POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE Ca, Fe e Na POR ICP OES**

por

Fernando Cappelli Fontanive

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

Santa Maria, RS – Brasil

2010

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE POLÍMERO À BASE DE ENXOFRE PARA
POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE Ca, Fe e Na POR ICP OES**

elaborada por

Fernando Cappelli Fontanive

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Dr. Edson Irineu Müller (UFSM-RS)

Santa Maria, 18 de Janeiro de 2010

***Dedico este trabalho aos meus pais,
pelo incentivo e apoio incondicional.***

AGRADECIMENTOS

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

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** (CAPES) pela bolsa de pesquisa concedida.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela oportunidade, pelo trabalho como orientador e contribuições para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pelo trabalho como co-orientador durante a execução deste trabalho.

Aos Profs. Drs. **Edson Irineu Müller** e **Juliano Smanioto Barin**, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões para a execução deste trabalho.

Aos integrantes do **Setor de Química Industrial e Ambiental** pela amizade, apoio e contribuições durante a execução deste trabalho. Em especial à **Jocelene Soares** pela amizade e companheirismo, e a **Diogo Pompéu de Moraes** pela participação como banca examinadora do exame de qualificação.

Às colegas **Daniela Dal Molin**, **Fabiane Regina Bartz** e **Lucélia Hoehne** pela amizade inestimável e pelo apoio em todos os momentos, dentro e fora do laboratório, sem o qual este trabalho não seria possível.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS.....	<i>xiii</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
ABSTRACT.....	<i>xv</i>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Polímeros contendo enxofre.....	3
2.1.1. Aditivos de polímeros.....	5
2.1.2. Análise de polímeros.....	7
2.2. Decomposição de amostras.....	10
2.3. Decomposição por via úmida.....	13
2.3.1. Decomposição por via úmida em sistemas fechados.....	13
2.3.1.1. Sistema fechado com aquecimento convencional.....	13
2.3.1.2. Sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas.....	14
2.4. Combustão.....	15
2.4.1. Aspectos gerais do processo de combustão.....	15
2.4.2. Combustão em sistemas abertos.....	16
2.4.2.1. Decomposição por via seca.....	17
2.4.2.2. Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado	18
2.4.2.3. Decomposição de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio.....	21

2.4.3. Combustão em sistemas fechados.....	23
2.4.3.1. Frasco de combustão de Schöniger.....	23
2.4.3.2. Bomba de combustão.....	26
2.5. Combustão em sistema dinâmico.....	28
2.5.1. <i>Trace-O-Mat</i> [®]	28
2.6. Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. Instrumentação.....	36
3.2. Reagentes.....	38
3.3. Descontaminação dos materiais utilizados na decomposição da amostra.....	39
3.4. Amostras.....	39
3.5. Procedimentos de decomposição da amostra.....	39
3.5.1. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado.....	41
3.5.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	42
3.5.3. Decomposição por via seca em forno tipo mufla.....	44
3.6. Determinação do tempo de combustão.....	44
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
4.1. Procedimento de combustão iniciada por micro-ondas.....	46
4.1.1. Suporte de quartzo empregado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas.....	46
4.1.2. Volume do iniciador de combustão.....	47
4.1.3. Tempo de combustão da amostra.....	48
4.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	48
4.3. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas a alta pressão.....	54
4.4. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas a média pressão.....	56
4.5. Decomposição por via seca.....	58

4.5.1. Decomposição em forno tipo mufla segundo a norma ASTM	58
4.5.2. Decomposição em forno tipo mufla utilizando procedimento alternativo.....	59
4.6. Determinação dos analitos em amostra de elastômero.....	60
5. CONCLUSÃO.....	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma da classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptado da ref. 35).....	12
Figura 2.	Sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (LTA), (adaptado da ref. 47).....	19
Figura 3.	Sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (CPA), (adaptado da ref. 48). A: sistema durante a combustão, B: sistema durante a etapa opcional de refluxo utilizando ácido.....	20
Figura 4.	Sistema de combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio: (A) queimador com sucção para amostras líquidas; (B) queimador para amostras sólidas BITC; (C) câmara de combustão; (D) tubo de absorção. A) 1. porção final do queimador; 2. capilar; 3. regulador de PTFE; 4. válvula do tipo “agulha”; 5. introdução da amostra. B) 1. porção final do queimador; 2. capilar interno; 3. câmara de pré-combustão; 4. recipiente de quartzo; 5. aquecimento; 6. câmara de pirólise; 7. tampa (adaptado das refs. 52 e 53).....	22
Figura 5.	Frasco de combustão de Schöniger (adaptado da ref. 58).....	24
Figura 6.	Bomba de combustão (tradicional bomba calorimétrica) utilizada para decomposição de amostras (adaptado da ref. 65).....	26
Figura 7.	Sistema dinâmico de combustão <i>Trace-O-Mat</i> ® (adaptado da ref. 70).....	30

Figura 8.	Frasco de quartzo e suporte disponível comercialmente.....	31
Figura 9.	Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas.....	37
Figura 10.	Procedimentos utilizados para decomposição da amostra.....	40
Figura 11.	Combustão de 0,2 g de elastômero, com as alterações descritas acima.....	45
Figura 12.	Foto de 0,15 g de amostra sobre o disco de papel filtro, na base do suporte de quartzo utilizado.....	49
Figura 13.	Foto do resíduo da combustão de 0,2 g de amostra por combustão iniciada por micro-ondas.....	50
Figura 14.	Foto da placa de vidro sinterizado com a amostra sobre a base do suporte de quartzo.....	53
Figura 15.	Foto da reação de 0,2 g de amostra, instantes após a adição de 6 mL de HNO ₃	55
Figura 16.	Resíduo da decomposição de 0,2 g de amostra por via úmida empregando 6 mL de HNO ₃	56
Figura 17.	Resíduo da decomposição de 0,3 g de amostra por via úmida empregando 8 mL de HNO ₃	57
Figura 18.	Solução resultante da decomposição de 0,25 g de amostra por via úmida empregando 7,5 mL de HNO ₃ e 0,5 mL de HF.....	57
Figura 19.	Resíduo da decomposição de 1 g de amostra por via seca empregando o procedimento recomendado pela norma ASTM.....	59

Figura 20. Resíduo da decomposição de 1 g de amostra por via seca empregando o procedimento alternativo com HNO₃ e HF..... 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Condições de operação do ICP OES.....	38
Tabela 2.	Programa de aquecimento para decomposição por via úmida no forno de micro-ondas operado a alta pressão.....	41
Tabela 3.	Programa de aquecimento para decomposição por via úmida no forno de micro-ondas operado a média pressão.....	42
Tabela 4.	Programa utilizado para a combustão iniciada por micro-ondas.....	43
Tabela 5.	Concentrações de Ca, Fe e Na em amostra de elastômero por diferentes procedimentos de decomposição ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n \geq 3$).....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

1. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
2. BITC, tipo de queimador do sistema de combustão de Wickbold, para amostras sólidas ou líquidos que contenham sólidos dissolvidos, do francês *Bureau International du Technique Chlorine*.
3. CPA, sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, do inglês *Cool Plasma Asher*.
4. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
5. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
6. LTA, sistema de decomposição à baixa temperatura utilizando oxigênio excitado, do inglês *Low Temperature Ashing*.
7. MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *Microwave Induced Combustion*.
8. MSDS, Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico, do inglês *Material Safety Data Sheet*.
9. p. a., para análise.
10. PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *Polytetrafluoroethylene*.
11. PVC, poli(cloreto de vinila), do inglês *Polyvinyl Chloride*.
12. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*.
13. Thiokol[®] LP, do inglês *Thiokol[®] Liquid Polysulfide*
14. TFM, do inglês *Teflon[®] Fluor Modified*.
15. v/v, volume por volume

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados diferentes procedimentos para a decomposição de uma amostra de polímero comercial à base de enxofre com posterior determinação de Ca, Fe e Na, presentes em aditivos, por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A amostra foi decomposta por via úmida utilizando fornos de micro-ondas operados a média e alta pressão (30 e 80 bar, respectivamente), combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e decomposição por via seca em forno tipo mufla, segundo as recomendações da norma ASTM D 4004-06 para decomposição de elastômeros. A decomposição por forno de micro-ondas operado a alta pressão foi executada empregando HNO_3 , enquanto que a decomposição a média pressão foi realizada utilizando HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. A combustão iniciada por micro-ondas foi executada utilizando pressurização a 20 bar com O_2 , 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} como iniciador de combustão e HNO_3 concentrado como solução absorvedora. A decomposição por via seca, segundo a norma ASTM, consistiu no aquecimento da amostra a 250 $^\circ\text{C}$ por 1 hora e a 550 $^\circ\text{C}$ por 2 horas, com posterior dissolução dos resíduos em HCl 6 mol L^{-1} . Além disso, a decomposição por via seca foi executada utilizando aquecimento a 250 $^\circ\text{C}$ por 1 hora e a 600 $^\circ\text{C}$ por 2 horas, com posterior dissolução dos resíduos em HF e HNO_3 , com aquecimento da solução até próximo da secura. Após os procedimentos, todas as soluções apresentaram resíduos sólidos, com exceção da decomposição por via úmida utilizando $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, que resultou em uma solução ausente de resíduos.

As concentrações dos analitos após as decomposições por via úmida utilizando HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ não apresentaram diferenças significativas entre si, enquanto que os valores obtidos através da decomposição por via seca e MIC foram inferiores aos demais. A decomposição utilizando $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ foi considerada melhor com relação aos demais procedimentos. A concentração dos analitos nesta solução foi de $52424 \pm 3556 \mu\text{g g}^{-1}$, $2986 \pm 132 \mu\text{g g}^{-1}$ e $595 \pm 56 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ca, Fe e Na.

ABSTRACT

In this work different procedures were evaluated for the decomposition of a sulfur-based commercial polymer, with subsequent Ca, Fe and Na determination, elements present in additives, using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP OES). The sample was decomposed using wet ashing with medium and high-pressure microwave ovens (30 and 80 bar, respectively), microwave-induced combustion (MIC) and dry ashing employing muffle type furnace, according to ASTM D 4004-06 method for elastomers decomposition. The decomposition using high pressure microwave oven was carried out using HNO₃, while the medium pressure decomposition was performed with HNO₃ and HNO₃ + HF. The microwave-induced combustion was performed using 20 bar pressure with O₂, 50 µL of 6 mol L⁻¹ NH₄NO₃ as combustion aid and concentrated HNO₃ as absorbing solution. The dry ashing decomposition according to the ASTM method consisted in furnace heating at 250 °C for 1 hour and 550 °C for 2 hours, with further residue dissolution using 6 mol L⁻¹ HCl. Dry ashing was also performed using 250 °C for 1 hour and 600 °C for 2 hours heating, with residue dissolution using HF and HNO₃ and heating with hot plate until nearly dry. After the procedures, all solutions exhibited solid residues, with exception of the wet ashing using HNO₃ + HF, which showed no residue.

No statistical difference was observed in analyte concentrations after wet ashing using HNO₃ and HNO₃ + HF, while the results obtained after MIC and dry ashing were lower than the other techniques. Wet ashing using HNO₃ + HF was considered the most suitable when compared to the other procedures evaluated. Analyte concentration in this solution was $52424 \pm 3556 \mu\text{g g}^{-1}$, $2986 \pm 132 \mu\text{g g}^{-1}$ e $595 \pm 56 \mu\text{g g}^{-1}$ for Ca, Fe e Na, respectively.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros sintéticos é de grande importância tecnológica e comercial na sociedade atual devido à grande variedade de características úteis apresentadas por estes produtos, como elasticidade, resistência térmica, química e mecânica, entre outros. Esta categoria de produtos engloba as borrachas sintéticas polissulfúricas, antigamente utilizadas como selantes na construção civil. Atualmente, estes materiais possuem maior utilidade na indústria automobilística e aérea, devido à grande resistência a óleos e solventes orgânicos, o que justifica sua utilização como selantes para tanques de combustíveis de aeronaves.¹

Considerando a importância das aplicações dos elastômeros polissulfúricos no setor de aviação, verifica-se a necessidade do controle de qualidade deste produto, uma vez que a presença de aditivos interfere nas propriedades finais do polímero, assim como nos gastos necessários para sua produção. Aditivos contendo cálcio, bário, sódio e outros metais podem afetar o processo de cura e envelhecimento do polímero.² Por outro lado, certos aditivos podem, a longo prazo, causar problemas de saúde para aqueles em contato constante com o produto.³⁻⁹

A determinação de aditivos, como metais, em amostras de polímeros é dificultada devido à complexidade da matriz. Deste modo, a etapa de preparo da amostra é importante, uma vez que erros na escolha ou execução do procedimento empregado e a manipulação incorreta da amostra podem levar a resultados errôneos, comprometendo o resultado final obtido.

Além disso, grande parte dos métodos instrumentais utilizados atualmente exige a inserção da amostra sob a forma líquida. Deste modo, o desenvolvimento de metodologias para decomposição que sejam adequadas à

¹ SPASSKY, N. *et al.* in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 1992, pp. 991-1016.

² LOWE, G. B.; *Int. J. Adhes. Adhes.* 17 (1997) 345-348.

³ HANDLEY, J.; BURROWS, D.; *Cont. Derm.* 30 (1993) 193-195.

⁴ TARVAINEN, K.; KANERVA, L.; *J. Environ. Med.* 1 (1999) 3-17.

⁵ JOHNSON, C. H.; VANTASSELL, V. J.; *Ann. Emerg. Med.* 20 (1991) 1138-1142.

⁶ NIELSEN, S. P.; *Bone* 35 (2004) 583-588.

⁷ BAHLMANN, H.; LINDWALL, R.; PERSSON, H; *Acta Anaesthesiol. Scand.* 49 (2005) 110-112.

⁸ KRANTZ, A.; DOREVITCH, S.; *Dis. Mon.* 50 (2004) 215-262.

⁹ BRONNER, F.; Principles of Bone Biology, 2008, pp. 365-366.

rapidez e precisão dos instrumentos atuais é plenamente justificado.^{10,11} Entre os procedimentos que possuem grande eficiência e rapidez para decomposição destaca-se a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Este sistema possibilitou a decomposição de diversas amostras e posterior determinação de metais e metalóides por técnicas diversas.¹²⁻¹⁵

No presente trabalho foram determinadas as concentrações de aditivos metálicos como cálcio, ferro e sódio presentes em uma amostra de polímero polissulfúrico líquido com tióis terminais (Thiokol[®] LP). Para isto, foram empregadas diferentes técnicas para a decomposição do elastômero à base de enxofre. Entre os procedimentos utilizados, está a decomposição por via seca em forno tipo mufla segundo a norma ASTM D 4004-06¹⁶ para decomposição de elastômeros, a decomposição em sistema fechado por via úmida em forno de micro-ondas operado a média e alta pressão, assim como a combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado. Para a quantificação dos analitos foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

¹⁰ KRUG *et al.* in: KRUG, F. J. (Ed.); Métodos de Preparo de Amostras, 2008, pp. 13-58.

¹¹ LAMBLE, K. J.; HILL, S. J.; *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

¹³ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

¹⁴ FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.

¹⁵ PEREIRA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

¹⁶ ASTM D 4004-06, 2006.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos sobre polímeros contendo enxofre e procedimentos instrumentais referentes ao preparo de amostras de interesse industrial e tecnológico. Será dada ênfase maior para metodologias empregando micro-ondas e combustão, visando sua utilização na decomposição de polímeros.

2.1. Polímeros contendo enxofre

As propriedades físicas de polímeros contendo enxofre geralmente dependem do tamanho da cadeia alifática e do número de átomos de enxofre presentes. Os polímeros que contêm enxofre em sua composição possuem excelente resistência a óleos e solventes orgânicos e impermeabilidade a gases, além de boa resistência contra envelhecimento e quando expostos a ozônio. Normalmente, podem ser curados à temperatura ambiente, apresentando odor desagradável. No entanto, possuem baixa resistência a calor e abrasão, e baixa força tênsil, quando comparado a outros polímeros, o que limita suas aplicações.¹⁷

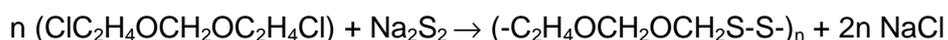
Os polímeros à base de enxofre normalmente são utilizados quando é necessária resistência a solventes e baixa permeabilidade a gases, deste modo sendo utilizados em mangueiras para gasolina e tanques, tecidos para balões e selantes. Estes polímeros também podem ser utilizados como camada de ligação para combustíveis sólidos em foguetes que empregam este tipo de propulsão.¹⁷

O polímero polissulfúrico líquido conhecido pelo nome comercial Thiokol[®] LP (*Liquid Polysulfide*), possui a seguinte estrutura molecular:



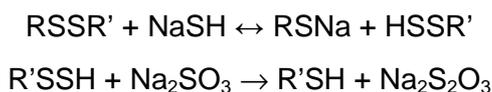
¹⁷ BILLMEYER Jr., F. W.; Textbook of Polymer Science, 1984, pp. 407-435.

Suas propriedades, como odor característico, resistência a solventes e óleos, além da resistência ao inchamento, são devido ao alto teor de enxofre (cerca de 40%), às ligações dissulfídicas, e à ausência de ligações insaturadas.¹⁸ Variações das propriedades como peso molecular do polímero, teor de enxofre, viscosidade, entre outras, podem ser obtidas através da síntese utilizando outros compostos orgânicos que contenham halogênios, como dicloroetano. Estas variações possibilitam o uso do polímero em diferentes aplicações, como por exemplo, onde seja necessária resistência a temperaturas mais elevadas. A síntese industrial do polímero líquido utilizado neste trabalho é feita através da adição de um dihaleto orgânico, como biscloroetilformal, a uma solução de polisulfeto de sódio de 2 a 5 mol L⁻¹ a uma temperatura de 70 °C, de acordo com a reação:



O uso de quantidades equimolares de polisulfeto de sódio e dihaleto orgânico resulta na formação de polímeros de baixo peso molecular (< 5000), devido à presença de íons OH⁻ em altas concentrações que reagem com os halletos, dando origem a cadeias não reativas, com grupos terminais OH. Caso o polisulfeto de sódio seja adicionado em excesso (30%), podem ser obtidos polímeros de elevado peso molecular (2 10⁵ a 10⁶).^{1,18}

O polímero pode também ser preparado a partir de outros compostos contendo enxofre, como sulfetos de outros metais alcalinos, dicloreto de enxofre, ditióis e dióxido de enxofre. O peso molecular do polímero (entre 1000 e 8000) é ajustado pela adição de NaSH, que forma grupos terminais -SSH e de Na₂SO₃, que reduz os grupos -SSH para grupos mercaptanas terminais (R-SH), segundo as reações a seguir:



¹ SPASSKY *et al.* in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 1992, pp. 991-1016.

¹⁸ SCHERRER *et al.* in: SALAMONE, J. C. (Ed.); Concise Polymeric Materials Encyclopedia, 1999, pp. 1309-1312.

Polímeros de menor peso molecular (próximos a 1000) apresentam menor viscosidade e cheiro mais forte. O grau de interligação entre as cadeias alifáticas, entre 0 e 2%, é controlado pela incorporação de tricloropropano ou outro haleto orgânico trifuncional durante a síntese.^{1,19}

Após a síntese, o polímero líquido pode então ser curado ou usado como promotor de vulcanização de borrachas, de modo a aumentar sua resistência a altas temperaturas. O processo de cura é baseado na adição de um agente oxidante forte, conhecido como agente de cura ou endurecedor, que reage no hidrogênio do grupo tiol (RSH). Exemplos de tais agentes são os peróxidos ou óxidos de manganês, chumbo, cálcio, zinco, bário ou sais de dicromato, conforme a equação seguinte:¹⁹



No polímero utilizado neste trabalho, o agente de cura é o dicromato de cálcio. Este agente fornece maior resistência a altas temperaturas e à corrosão, o que é necessário, dado a aplicação específica do polímero (selante de tanques de combustíveis).²⁰

Uma vez misturadas, as partes são deixadas em repouso por um período que varia de 10 horas até 2 semanas, à temperatura ambiente. Após 16 horas à temperatura ambiente, o polímero apresenta de 80 a 90% de suas características finais, sendo que este período de tempo pode ser diminuído através da aplicação de temperaturas mais elevadas, como 40 °C.²⁰

2.1.1. Aditivos de polímeros

Muitos polímeros comerciais são reforçados mecanicamente através da adição de compostos inorgânicos, de modo a fornecer uma matriz mais rígida, aumentando sua força e resistência a deformações, além da diminuição do custo de produção do polímero. Entre os agentes de reforço, ou carga, está o talco, vários tipos de argilas, silicatos, dióxido de titânio, entre outros.²⁰

Os aditivos de polímeros adicionados durante o processo de produção, geralmente, são misturas de compostos organometálicos e outras substâncias,

¹ SPASSKY *et al.* in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 1992, pp. 991-1016.

¹⁹ SPASSKY *et al.*; in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 1992, pp. 1017-1076.

²⁰ PETRIE, E. M.; Handbook of Adhesives and Sealants, 2007, pp. 561-582.

que têm a função de estabilizadores de temperatura e cor, antioxidantes, etc. durante a etapa de processamento do polímero. Dependendo da aplicação, a mistura pode incluir sais orgânicos de bário, cádmio, cálcio, chumbo, potássio, estanho, zinco e compostos orgânicos. Além disso, sais de bário e cálcio fornecem propriedades lubrificantes e dispersivas ao polímero, enquanto que fosfitos e compostos de bário e zinco agem como antioxidantes.²¹

A maior parte dos aditivos líquidos e sólidos é insolúvel em meio aquoso. um solvente adequado.

Os elementos presentes em um polímero podem ser: (i) constituintes do polímero, como por exemplo, enxofre e carbono em borrachas polissulfúricas; (ii) substâncias adicionadas deliberadamente ao polímero, como por exemplo, estereato de zinco ou de bário, substâncias utilizadas como lubrificantes em certos polímeros; (iii) impurezas, como resíduos de catalisadores utilizados durante o processo de polimerização.²²

As fontes mais comuns para os metais encontrados em polímeros são os aditivos e compostos neutralizadores adicionados nos estágios finais da produção, com objetivo de eliminar o efeito de resíduos de catalisadores ácidos utilizados no processamento do polímero. Além disso, impurezas contendo metais pesados podem ser incorporadas em polímeros através do processo de produção, como contaminantes.^{22,23}

A presença de tais impurezas, mesmo em baixas concentrações pode afetar certas características dos polímeros, como um aumento na taxa de auto-oxidação. Este fenômeno é causado principalmente pela decomposição de peróxidos, catalisada por metais como Al, Cr, Fe, Ti e V.²⁴

No caso do polímero líquido comercial utilizado neste trabalho (Thiokol[®] LP), este apresenta-se em duas partes, denominadas parte A, ou acelerador (PR-1422 *accelerator*) e parte B, ou composto base (PR-1422 *base compound*). De acordo com os rótulos das embalagens e aos MSDS (*Material Safety Data Sheet*) disponíveis, o polímero polissulfúrico está presente apenas na parte B, portanto apenas esta parte foi utilizada neste trabalho.

²¹ JANKOWSKI *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 440 (2001) 215-221.

²² CROMPTON, T. R.; *Determination of Additives in Polymers and Rubbers*, 2007, pp. 337-390.

²³ DIEMER, J.; HEUMANN, K. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.

²⁴ FOSTER *et al.*; *Angew. Makromol. Chem.* 252 (1997) 11-32.

O acelerador contém de 10 a 30% de dimetilacetamida, dicromato de cálcio e talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), além de quantidades menores que 5% de sílica amorfa, negro de fumo e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). O dicromato de cálcio tem a função de agente de cura, enquanto que a dimetilacetamida age como solvente no composto. As funções da sílica e do negro de fumo são similares, uma vez que ambos agem como carga, podendo também afetar sua cor e estender sua vida útil antes de sua aplicação. O negro de fumo também aumenta a resistência à oxidação por radiação UV.²⁵

O composto base contém de 60 a 90% do polímero líquido polissulfúrico com grupos tióis terminais, 10 a 30% de carbonato de cálcio, quantidades menores que 5% como sílica pirogênica amorfa, e menos de 5% de tolueno, além de quantidades não especificadas de óxido de ferro, sulfato de sódio e resina epóxi.²⁵ O carbonato de cálcio, assim como a sílica amorfa, tem a função de carga. Em polímeros comerciais, de um modo geral, este aditivo pode estar presente em concentrações que variam de 20 a 50%. Um aumento indiscriminado nesta concentração irá afetar as propriedades apresentadas pelo polímero, como, por exemplo, sua resistência a solventes.²⁰ O óxido de ferro também é adicionado como carga, além de agir como corante e aumentar a vida útil do polímero em condições de alta umidade. O tolueno tem como função o aumento da capacidade de extrusão, enquanto que a resina epóxi age como promotora de adesão do polímero, após sua aplicação na superfície desejada.²⁵

2.1.2. Análise de polímeros

Os testes para investigação das propriedades de polímeros em geral devem, idealmente, simular as condições às quais eles serão expostos durante suas utilizações. Entre os testes tipicamente feitos em polímeros utilizados como selantes estão os testes para estabilidade, taxa de cura e propriedades físicas dos polímeros curados. Entre estas propriedades físicas estão a adesão do produto a substratos apropriados, força tênsil, dureza, compressão/recuperação e flexibilidade a baixas temperaturas, além da

²⁰ PETRIE, E. M.; Handbook of Adhesives and Sealants, 2007, pp. 561-582.

²⁵ CARPENTER, D.; in: SALAMONE, J. C. (Ed.); Polymeric Materials Encyclopedia, 1996, pp. 6844-6862.

²⁶ VIETTI, D.; Polysulfides; in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2005, pp. 732-744.

observação dos efeitos quando expostos à luz ultravioleta, água, solventes e diferentes faixas de temperatura.²⁶

A análise de polímeros em indústrias, independente do método utilizado, tende a se enquadrar em uma ou em várias das categorias a seguir: (i) análise completa do produto; (ii) análise parcial, como por exemplo, percentual de polímeros ou cargas presentes; (iii) análise específica, como tipo ou concentrações de aditivos como antioxidantes, devido a questões ambientais ou toxicológicas; (iv) análise de comportamento, como por exemplo, variação da resistência quando em contato com ácidos ou outros meios; (v) análise de produtos que sofreram deterioração; (vi) análise para detecção de erros ou problemas na etapa de produção.²⁷

O presente trabalho, de acordo com estas categorias, pode ser considerado uma análise específica, uma vez que tem como objetivo determinar concentrações de aditivos no polímero. A quantificação de tais elementos pode também fornecer informações em relação ao processo de síntese do polímero.

A análise sistemática dos aditivos presentes nos polímeros é necessária, uma vez que mudanças nas concentrações de certos aditivos podem causar diferenças na eficiência de certos compostos, como menor estabilidade do polímero. Desta forma, técnicas capazes de determinações multi-elementares como ICP OES são consideradas atraentes, devido às suas maiores frequências analíticas, quando comparadas com técnicas de determinação mono-elementares.²¹

A análise dos componentes presentes em um polímero pode ser feita através de métodos não-destrutivos, da decomposição completa ou parcial do polímero ou da extração de certos compostos com o uso de solventes.

Os métodos destrutivos de análise geralmente consistem na decomposição da amostra através do uso de um ou mais reagentes, e posterior determinação do analito por uma técnica adequada, como a espectroscopia de absorção atômica por chama ou forno de grafite, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, técnicas eletroquímicas de análise, entre outras. Este trabalho emprega métodos destrutivos de análise,

²¹ JANKOWSKI *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 440 (2001) 215-221.

²⁷ LOADMAN, M. J. R.; *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, 1998, pp. 1-24.

através da decomposição da amostra utilizando ácidos, e posterior determinação dos analitos por ICP OES.²⁷

Já os métodos de análise não-destrutivos englobam a fluorescência de raios-X e a análise por ativação neutrônica, e têm como característica a necessidade de pouco ou nenhum preparo da amostra.²⁸

Em relação aos métodos de análise de polímeros, uma extração é definida como um procedimento para remoção de aditivos orgânicos ou inorgânicos dos componentes poliméricos, sem a remoção simultânea de quantidades significantes de fase polimérica. Já a dissolução ou decomposição de um polímero envolve a decomposição da fase polimérica, não sendo possível a recuperação do polímero em sua forma original.²⁷

A utilização da análise elementar é comum na indústria de polímeros. Atualmente, para o desenvolvimento, controle de produção e de qualidade, mais de 60 elementos precisam ser determinados, em concentrações variando de percentuais até ng kg^{-1} . Estas análises são empregadas principalmente na determinação de aditivos e contaminantes, como resíduos catalíticos e outros compostos que podem estar presentes no polímero.²⁹

Embora este tipo de análise seja rotineira nas indústrias, os métodos e protocolos analíticos diferem muito entre as indústrias processadoras de polímeros, laboratórios de pesquisa e consumidores finais. Deste modo, a aplicação de métodos de análise elementar depende, entre outros fatores, da habilidade e experiência dos analistas envolvidos. Outro aspecto relacionado à análise elementar de polímeros é que os procedimentos freqüentemente são baseados no tratamento químico ou mecânico do polímero. Um exemplo de tratamento químico para determinação de aditivos é a decomposição ou separação do material polimérico, posterior transferência dos analitos para uma solução aquosa e determinação dos analitos através do uso de uma técnica instrumental adequada. Estes procedimentos podem resultar na presença de compostos indesejados devido a contaminações, além da perda de elementos, levando a resultados incorretos.^{30,31}

²⁸ CROMPTON, T. R.; *Characterisation of Polymers*, Vol. 1, Smithers Rapra Technology: Shawbury, 2008, pp. 3-32.

²⁷ LOADMAN, M. J. R.; *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, 1998, pp. 1-24.

²⁹ QUEVAUVILLER, P.; *Trends Anal. Chem.* 20 (2001) 446-456.

³⁰ BORM, W. V.; LAMBERTY, A.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 365 (1999) 361-363.

³¹ LAMBERTY, A.; BORM, W. V.; QUEVAUVILLER, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 811-818.

Mesmo em polímeros onde as concentrações dos aditivos são idênticas, a determinação de metais depende da matriz da amostra. Este efeito de matriz não pode ser previsto, e deve ser determinado para cada tipo de polímero, devido às interações químicas entre a matriz e os aditivos.³²

Para controlar os limites de metais e seu impacto ambiental, conforme exigido pela legislação, e também para verificar possíveis efeitos de acumulação de metais pesados devido a processos de reciclagem de certos polímeros, é necessário o desenvolvimento de metodologias de rotina confiáveis para determinação de metais provenientes de aditivos presentes em baixas concentrações.²³

A determinação de metais em polímeros pode enfrentar vários problemas, principalmente devido ao fato que a maioria dos métodos de análise de rotina envolve uma etapa de decomposição da amostra. Outra dificuldade encontrada é a alta estabilidade química de certos compostos, que pode resultar em uma decomposição incompleta da amostra, acarretando resultados incorretos.²³

2.2. Decomposição de amostras

Um procedimento para decomposição de amostras deve, idealmente, ser simples, seguro, barato, utilizar pequenas quantidades de reagente, permitir a dissolução simultânea de grande número de amostras, e gerar resultados exatos e precisos. O procedimento escolhido para a decomposição depende principalmente da natureza da amostra, disponibilidade de equipamentos, concentração dos analitos, método de análise e precisão e exatidão exigidas.³³ Um preparo eficiente da amostra deve decompor a matriz, de modo a liberar os analitos para uma forma adequada para posterior aplicação do método de determinação escolhido, uma vez que grande parte das técnicas instrumentais utilizadas para quantificação de analitos exige que a amostra esteja sob a forma líquida.¹¹

Grande parte dos procedimentos clássicos como a fusão e a decomposição por via seca e por via úmida com aquecimento em sistema

³² RITTER *et al.*; *Polym. Test.* 23 (2004) 467-474.

¹¹ LAMBLE, K. J.; HILL, S. J.; *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

²³ DIEMER, J.; HEUMANN, K. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.

³³ ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; *Quim. Nova* 20 (1997) 638-643.

aberto utilizam grande quantidade de reagentes, geralmente envolvem um longo período de tempo, podendo apresentar maior risco de contaminação e perda de analitos voláteis, quando comparados com sistemas fechados. Sendo assim, o preparo da amostra pode ser considerado uma das etapas mais importantes e problemáticas da análise química, conseqüentemente a mais demorada e que geralmente envolve maiores custos.³³

Além disso, o contínuo desenvolvimento de metodologias analíticas para diferentes tipos de amostras é justificado pelo aperfeiçoamento constante das técnicas de determinação disponíveis atualmente, principalmente em relação aos limites de detecção e rapidez oferecidas. Os desenvolvimentos tecnológicos na área de preparo de amostra têm sido lentos, quando comparado com os instrumentos para determinação dos analitos. Devido a isso, a utilização e desenvolvimento de metodologias para o preparo de amostras utilizando micro-ondas têm crescido recentemente, desde sua utilização pioneira por Abu-Samra *et al.*³⁴ em razão das vantagens oferecidas por esta técnica.¹¹

A classificação dos procedimentos para decomposição de amostras sólidas foi adaptada a partir do apresentado por Knapp³⁵, de modo que a combustão iniciada por micro-ondas, utilizada neste trabalho, foi classificada como uma decomposição por combustão em sistema fechado, conforme mostrado na Figura 1.

¹¹ LAMBLE, K. J.; HILL, S. J.; *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

³⁴ ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R.; *Anal. Chem.* 47 (1975) 1475-1477.

³⁵ KNAPP, G.; *Mikrochim. Acta* (1991) 445-455.

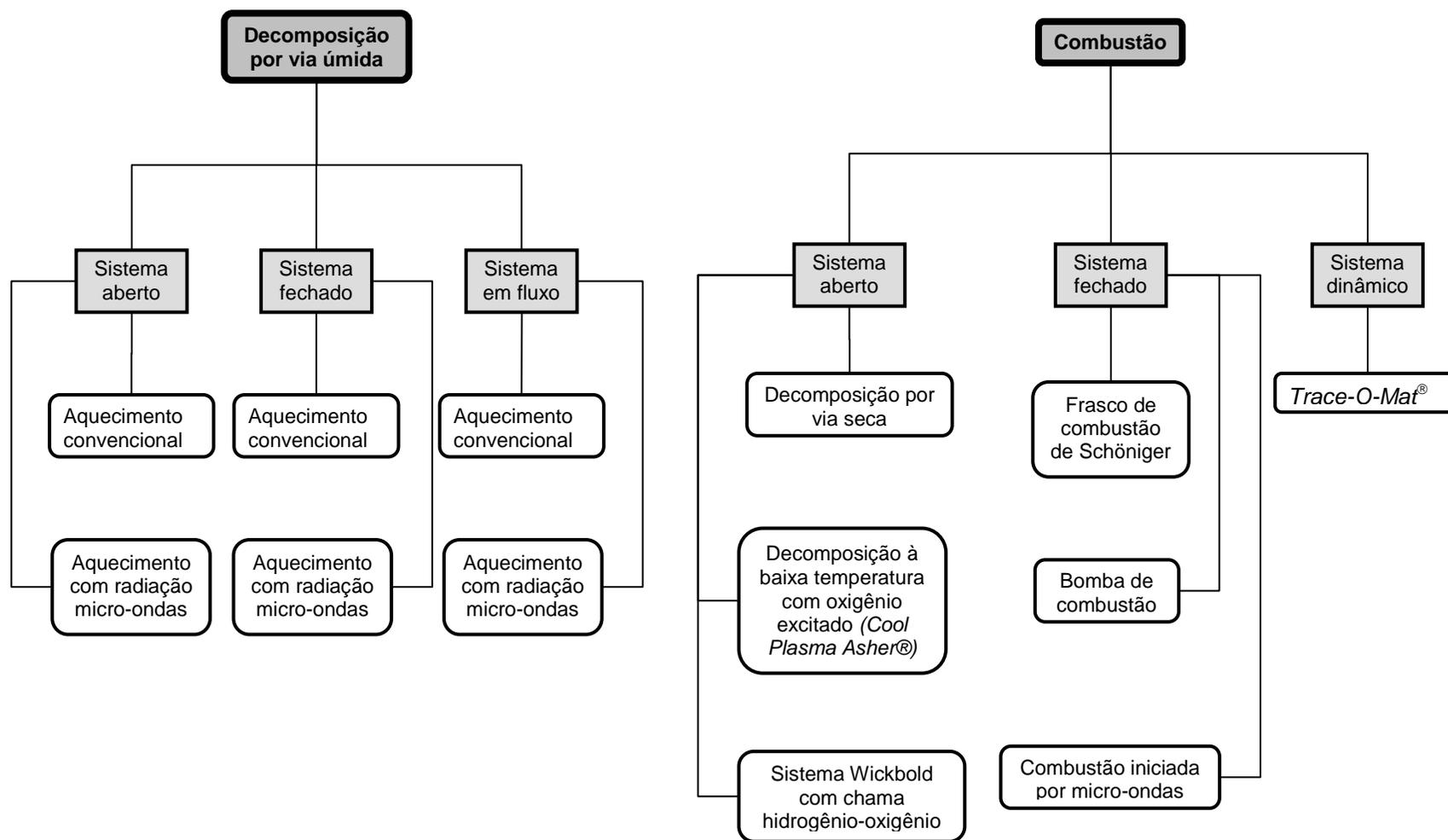


Figura 1. Fluxograma da classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptado da ref. 35).

2.3. Decomposição por via úmida

A maioria das técnicas de determinação exige que a amostra esteja sob a forma de solução aquosa, deste modo as amostras sólidas são normalmente dissolvidas através da adição de ácidos minerais e posterior aquecimento com o uso de chapas, blocos de aquecimento ou micro-ondas. A escolha do ácido depende dos analitos a serem determinados, assim como da matriz da amostra.³⁹

Na decomposição por via úmida em sistema aberto pode ocorrer a perda de analitos, contaminações originadas a partir da poeira do ar e contato prolongado com o material utilizado para a decomposição, além de necessitar de um período de tempo relativamente longo para a decomposição.

A decomposição por via úmida em sistema fechado minimiza grande parte das desvantagens citadas anteriormente, e possibilita a utilização de uma pressão maior que a atmosférica durante a decomposição, o que aumenta sua eficiência e rapidez. Estas vantagens aumentaram a utilização destes sistemas com o passar dos anos.³⁶

2.3.1. Decomposição por via úmida em sistemas fechados

Estes procedimentos têm como característica o aquecimento de ácidos minerais para decomposição da amostra, com utilização de recipientes próprios para esta finalidade. O aquecimento pode ser feito com resistências elétricas ou através de radiação micro-ondas. Os fornos de micro-ondas possuem certas vantagens sobre os blocos digestores, uma vez que apresentam sistemas adicionais de segurança como controle da pressão dos frascos.

2.3.1.1. Sistema fechado com aquecimento convencional

O uso de um sistema fechado para decomposição via úmida permite a utilização de menores quantidades de ácidos e um maior controle sobre a contaminação atmosférica, características que ajudam a diminuir o valor do branco analítico. Outra particularidade vantajosa é o emprego de frascos de materiais de alta pureza e quimicamente inertes, como politetrafluoretileno

³⁶ KINGSTON, H. M.; Walter, P. J.; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 2006, pp. 33-78.

³⁹ MONTASER *et al.*; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH: New York, 2006, pp. 2-32.

(PTFE) ou quartzo, que suportam altas temperaturas e pressões, quando comparados com outros materiais normalmente utilizados para decomposições em sistemas abertos. Grande parte dos equipamentos comerciais para decomposição em sistemas fechados com aquecimento convencional surgiu após o desenvolvimento de materiais quimicamente inertes como PTFE e similares, utilizados na fabricação dos frascos.³⁶

O aumento da pressão interna nos frascos de decomposição no sistema fechado permite que o ácido atinja temperaturas maiores que seu ponto de ebulição e, com isso, um potencial de oxidação maior, o que aumenta a eficiência da decomposição.³⁶

Uma desvantagem da utilização de frascos fechados é a limitação da massa de amostra que pode ser decomposta, normalmente menor que 1 g. Em relação ao processo de aquecimento convencional existe a desvantagem que a camada mais externa da solução, em contato direto com o material do frasco é aquecida inicialmente, e em seguida o calor é distribuído para as partes mais internas da solução através de correntes de convecção.³⁶

2.3.1.2. Sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas

A utilização de radiação micro-ondas para o preparo de amostras foi inicialmente aplicada para decomposição de amostras biológicas.^{11,34} Atualmente, seu uso é mais amplo, sendo aplicada para decomposição de solos e minérios, assim como extrações³⁷, limpeza e secagem de amostras, destilações, etc.³⁸

A decomposição de amostras em sistemas fechados normalmente emprega um frasco composto por material quimicamente inerte e transparente à radiação micro-ondas, contendo a amostra e uma pequena quantidade de um ou mais ácidos minerais. O frasco é inserido na cavidade do forno, onde será exposto à radiação micro-ondas.³⁶

No aquecimento convencional, finas camadas exteriores da amostra são aquecidas, de modo que o interior do material irá receber energia através de

¹¹ LAMBLE, K. J.; HILL, S. J.; *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.

³⁴ ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R.; *Anal. Chem.* 47 (1975) 1475-1477.

³⁶ KINGSTON, H. M.; Walter, P. J.; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 2006, pp. 33-78.

³⁷ MADEJ, K.; *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 436-446.

³⁸ LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L.; *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 90-98.

convecção e condutividade térmica. No aquecimento com micro-ondas, grandes regiões da amostra são aquecidas simultaneamente, sendo que o interior da amostra pode apresentar temperaturas mais elevadas do que suas camadas mais externas.³⁶ Deste modo, o processo de decomposição utilizando aquecimento por radiação micro-ondas tem sua duração diminuída e sua eficiência aumentada.³⁸

Uma desvantagem da utilização de fornos de micro-ondas para preparo de amostras é seu elevado custo, quando comparado com outras técnicas. Isso se deve, em parte, aos sistemas de segurança atuais disponíveis, como controles de pressão e temperatura, assim como o material de alta pureza dos frascos para decomposição. Além disso, o emprego de fornos de micro-ondas sofre das mesmas limitações inerentes ao sistema fechado, como as pequenas quantidades de amostra que podem ser decompostas e o risco de explosões pela utilização de pressões elevadas.³⁶

2.4. Combustão

O processo de combustão ocorre geralmente através da oxidação da matéria orgânica, sob ação direta do oxigênio presente no ambiente. Este processo difere da decomposição por via úmida, que consiste na utilização de ácidos minerais. Isto pode ser considerado uma vantagem, pois a quantidade de impurezas presentes em gases, como oxigênio utilizado na combustão, normalmente é menor que àquelas presentes nos ácidos geralmente utilizados para a decomposição de amostras.

A combustão de amostras pode ser executada em sistemas fechados ou abertos, com a utilização de altas ou baixas temperaturas, como será descrito a seguir.

2.4.1. Aspectos gerais do processo de combustão

A reação química de uma combustão geralmente envolve dois componentes, definidos como combustível e oxidante, de acordo com a função que cada um desempenha na reação. Enquanto a quantidade de reagentes disponível for suficiente para manter a combustão, a taxa de reação irá

³⁶ KINGSTON, H. M.; Walter, P. J.; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 2006, pp. 33-78.

³⁸ LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L.; *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 90-98.

aumentar indefinidamente, levando a uma explosão, que pode ser definida como um aumento repentino na pressão que acompanha o rápido processo de auto-aceleração da reação. O ponto onde ocorre esta auto-aceleração da reação é denominado ignição. A auto-aceleração ocorre devido a uma variação exponencial da taxa de reação em relação à temperatura, enquanto que a transferência de calor por condução varia linearmente com a temperatura.⁴⁰

Quando a ignição ocorre em uma parte localizada da amostra, uma zona de reação explosiva pode ser propagada através da mistura de reagentes. Essa propagação é descrita como uma onda de combustão, ou chama. A ignição normalmente inicia-se localmente e, posteriormente, alguma forma de onda de combustão passa pelo sistema de reagentes.⁴⁰

A maior parte das combustões é acompanhada por emissões de luz decorrentes de processos de recombinação entre íons-elétrons, átomos-átomos e radicais-radicaís uma vez que os níveis de energia nos estados excitados envolvidos nas transições não são quantizados. Embora sejam encontradas bandas largas na região do infravermelho, a emissão é próxima de zero para as regiões ultravioleta e visível. Isto se deve à ausência de níveis eletrônicos de baixa energia para moléculas como H₂O, CO₂, CO e O₂, que são alguns produtos estáveis originados pela combustão de hidrocarbonetos.⁴¹

A formação de fuligem é mais comum em chamas com excesso de combustível, onde a intensa cor amarela da chama é normalmente um indicativo da produção de carbono sólido. As partículas fuligem normalmente têm diâmetro de 5 a 200 nm, de acordo com seu grau de aglomeração. Sua presença varia com a proporção de combustível e oxidante disponíveis, seu comportamento turbulento ou laminar, posição e temperatura da chama, número de carbonos na molécula de combustível, entre outros fatores.⁴¹

2.4.2. Combustão em sistemas abertos

Estas técnicas destacam-se por não apresentarem risco de explosões mesmo com o uso de massas elevadas de amostras orgânicas, diferente de alguns procedimentos executados em sistemas fechados. Entre os procedimentos está a decomposição por via seca e com chama hidrogênio-

⁴⁰ BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, 1985, pp. 1-24.

⁴¹ BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, 1985, pp. 163-183.

oxigênio, utilizando altas temperaturas e a decomposição empregando oxigênio excitado, com o uso de baixas temperaturas.

2.4.2.1. Decomposição por via seca

Para este procedimento, a amostra é pesada dentro de cadinhos adequados. Após, o cadinho é inserido no forno tipo mufla, sendo aquecido a uma temperatura de aproximadamente 500 °C por algumas horas. Após este aquecimento, a matéria orgânica é praticamente toda destruída, restando no cadinho somente cinzas, as quais são dissolvidas em um ácido adequado, de acordo com o elemento a ser determinado.⁴²

Os cadinhos utilizados normalmente são de platina, porcelana, vidro, quartzo ou zircônio. A possibilidade de utilizar várias gramas de amostra para a decomposição diminui os problemas associados à heterogeneidade da amostra, propriedade comum para amostras biológicas e minérios. A temperatura utilizada é suficiente para decompor totalmente a matriz orgânica da amostra, o que é necessário para certas técnicas eletroquímicas de determinação. Outra vantagem é o baixo custo deste tipo de equipamento, quando comparado com outros instrumentos. A cinza residual é decomposta com uma pequena quantidade de ácido, de modo que solução final obtida terá uma pequena diluição.⁴² Estas vantagens justificam a utilização deste procedimento para determinação de Cu, Mn, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama em amostras de borracha segundo a norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D 4004-06.¹⁶

Entre as principais desvantagens deste procedimento para análises de elementos-traço é a perda de arsênio, mercúrio e selênio por volatilização, mesmo a temperaturas de 450 °C⁴³, além da possibilidade da contaminação pelo ar atmosférico. Outra dificuldade é a possibilidade do analito ficar retido na superfície do cadinho, como no caso de metais nobres que formam ligas com a platina.⁴⁴ A perda dos analitos pode acontecer devido à ignição da amostra, principalmente quando forem utilizadas rampas de temperatura muito abruptas. Isto pode ser evitado através do uso de rampas suaves, mesmo que tenham

¹⁶ ASTM D 4004-06, 2006.

⁴² HOENIG, M.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; (Eds.), *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 2003, pp. 235-254.

⁴³ HOENIG *et al.*; *Anal. Chim. Acta.* 358 (1998) 85-94.

⁴⁴ MAGALHÃES *et al.*; in: F. J. KRUG (Ed.); *Métodos de Preparo de Amostras*, 2008, pp. 157-168.

uma temperatura final elevada. O tempo para decomposição também é elevado, varia de 4 a 24 horas, o que diminui a freqüência analítica, embora atualmente estejam disponíveis comercialmente fornos tipo mufla aquecidos por radiação micro-ondas, o que possibilita uma diminuição no tempo necessário para a decomposição.^{42,45}

Li *et al.*⁴⁶ determinaram Ba, Ce, La, Mo, Nd, Sr e Zr em filtros de polipropileno por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado após decomposição por via seca com temperaturas entre 450 e 650 °C e posterior dissolução do resíduo com HNO₃ a 2%. As recuperações para todos elementos foram maiores que 90% para a decomposição a 450 °C por 60 minutos, com exceção de zircônio. Foram observadas maiores perdas dos analitos à medida que foram utilizadas temperaturas mais elevadas. Com objetivo de avaliar a decomposição por via seca, as amostras foram decompostas por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado. Os resultados obtidos com a decomposição por via seca foram considerados satisfatórios, embora a decomposição em sistema fechado assistida por micro-ondas tenha sido recomendada, uma vez que exibiu uma recuperação maior para zircônio.

2.4.2.2. Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado

Este sistema é baseado na decomposição da amostra com a utilização de um plasma de oxigênio excitado e radicais oxigênio. O plasma é produzido em um ambiente de baixa pressão, através da aplicação de um campo eletromagnético de alta freqüência indutivamente acoplado ou via micro-ondas. A amostra introduzida no sistema sofre ação das espécies oxidantes, onde as espécies de oxigênio não reativas, assim como ozônio são retirados através do uso de uma bomba de vácuo.

Devido ao uso de um sistema de resfriamento com água, e ao aquecimento seletivo da amostra por parte das espécies oxidantes, a temperatura da amostra durante a decomposição não ultrapassa os 150 °C, de modo que espécies voláteis dificilmente são perdidas, uma vez que o sistema é

⁴² HOENIG, M.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; (Eds.), *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, 2003, pp. 235-254.

⁴⁵ Milestone, PYRO Ashing Systems, www.milestonesci.com, acessado em 10/11/2009.

⁴⁶ LI *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 482 (2003) 129-135.

essencialmente fechado. A amostra é decomposta através do contato com as espécies excitadas de oxigênio, sendo que amostras com maiores áreas superficiais são decompostas com maior eficiência. Essa eficiência diminui à medida que a amostra é coberta por resíduo mineral. No aprisionador, é empregado gelo seco e acetona, para a recuperação das espécies carreadas pelo fluxo de oxigênio.⁴⁷

Os sistemas disponíveis comercialmente diferem quanto a seus arranjos. O primeiro é denominado *Low Temperature Ashing* (LTA), exibido na figura abaixo, operando em uma frequência de 13,56 MHz e potência de até 300 W. Usando este sistema, Gleit e Holland⁴⁷ decompueram uma variedade de amostras, como tecido muscular, fezes, resina de troca iônica (Dowex AG50W), papel filtro de celulose, carvão ativado e um rato de 40 gramas. O resíduo das decomposições foi completamente solubilizado em ácidos.

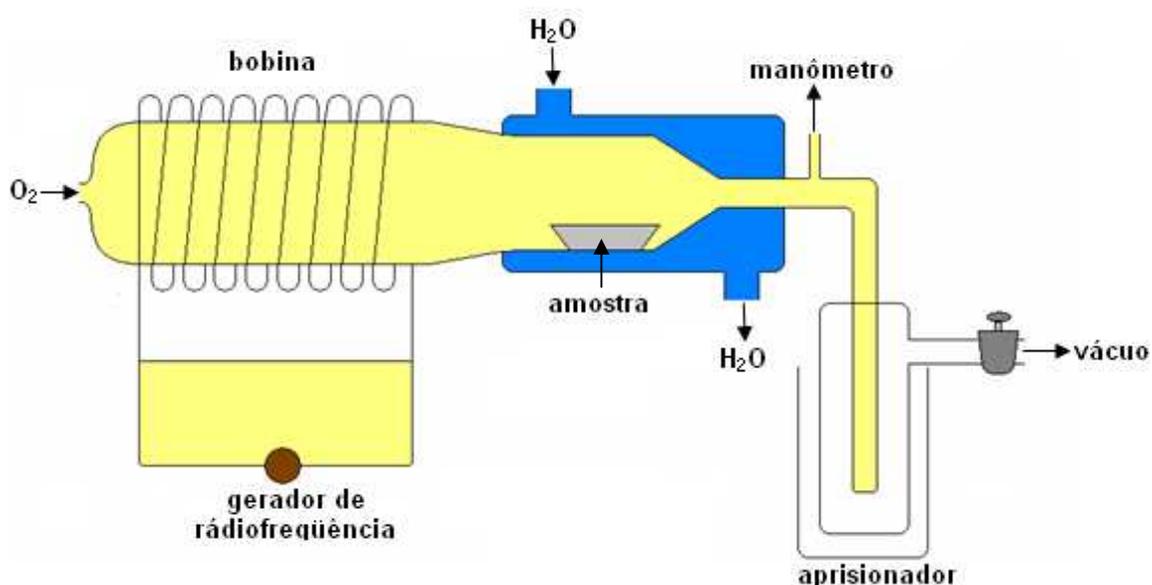


Figura 2. Sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (LTA), (adaptado da ref. 47).

O segundo sistema disponível comercialmente é o *Cool Plasma Asher* (CPA), exibido na Figura 3, foi desenvolvido por Raptis *et al.*⁴⁸, sendo construído em quartzo e contendo uma barra magnética para agitação da

⁴⁷ GLEIT, C. E.; HOLLAND, W. D.; *Anal. Chem.* 34 (1962) 1454-1457.

⁴⁸ RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A.P.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

amostra durante a decomposição, de modo a aumentar a eficiência desta através da renovação da camada de sólido em contato com o plasma. O fundo do frasco é inclinado para aumentar a superfície da amostra em contato com o plasma. O gerador utilizado opera a 27,12 MHz e possui potência de 20 a 40 W. Até 1 g de amostra pode ser decomposta, sendo possível utilizar uma etapa de refluxo com aproximadamente 2 mL de ácido através do uso de um condensador na parte superior do sistema. Esta etapa de refluxo permite a recuperação de produtos da decomposição que podem ter sido adsorvidos nas paredes do frasco utilizado.

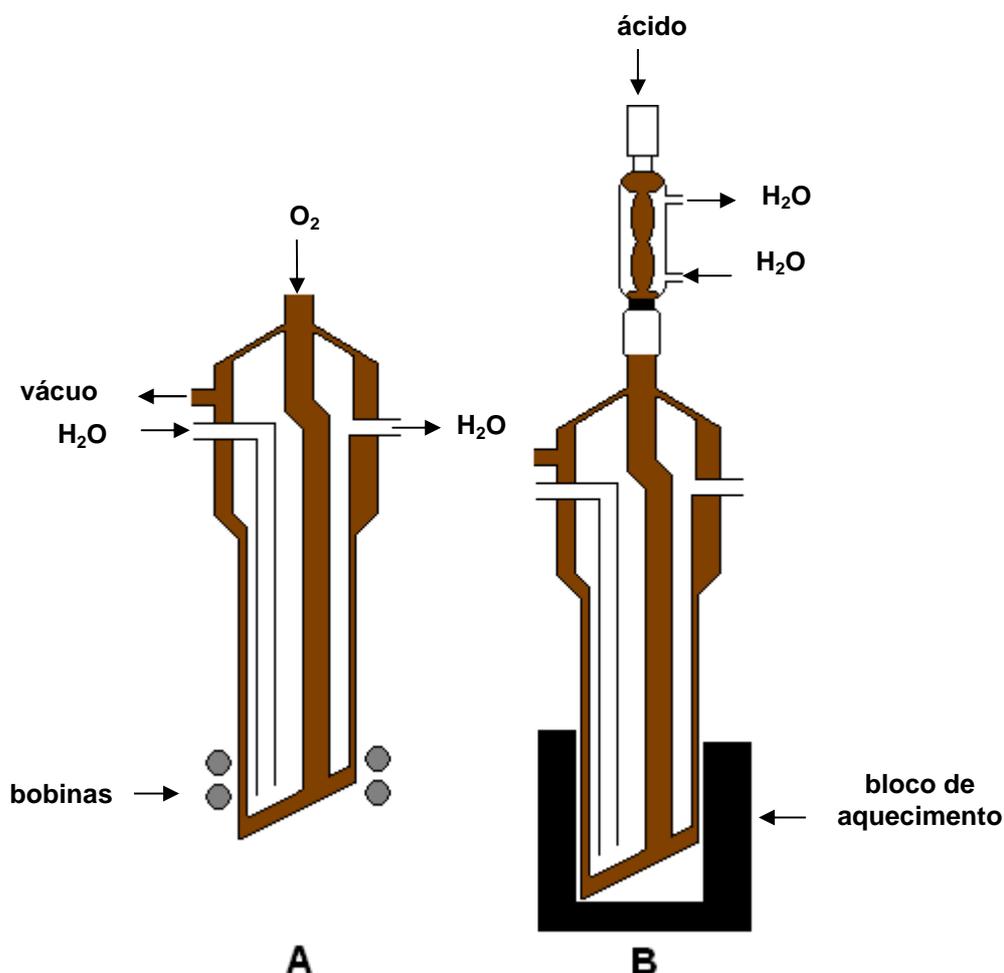


Figura 3. Sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (CPA), (adaptado da ref. 48). A: sistema durante a combustão, B: sistema durante a etapa opcional de refluxo utilizando ácido.

O sistema opera em baixas pressões e temperaturas, de modo que é seguro e não corre o risco de explosões, quando comparado com outros

procedimentos de decomposição. Outra vantagem é a diluição utilizada, uma vez que até 1 g de amostra pode ser decomposto em apenas 2 mL de ácido. Os valores dos brancos analíticos obtidos com esta técnica são pequenos, no entanto, a decomposição das amostras necessita de um período de tempo relativamente elevado, existe a possibilidade de perda de alguns elementos mais voláteis, como mercúrio, o equipamento possui baixa frequência analítica e elevado custo.⁴⁸

O procedimento foi usado para decomposição de amostras variadas, como sedimentos e plâncton para determinação de Zn, Cd, Pb, Cu, Sb e Bi por voltametria anódica com pulso diferencial⁴⁹, assim como amostras biológicas.⁵⁰

2.4.2.3. Decomposição de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio

O sistema tem como princípio a decomposição de amostras líquidas ou sólidas em uma chama composta por uma mistura 50% (v/v) hidrogênio e oxigênio, com temperaturas superiores a 2000 °C. Foi inicialmente descrito como um “novo e rápido método para determinação de halogênios em materiais orgânicos”⁵¹. Amostras líquidas e gasosas podem ser inseridas diretamente na chama, enquanto que sólidos ou amostras contendo partículas sólidas devem passar por uma etapa de pirólise adicional, caso seja necessário. Para tal, são utilizados dois tipos de queimadores, de sucção para amostras líquidas e gasosas e o *Bureau International du Technique Chlorine* (BITC) para amostras sólidas.

O equipamento é dividido em três partes principais, queimador, câmara de combustão e tubo de absorção, conforme visto na Figura 4. O queimador utilizado pode ser de dois tipos. No primeiro, a amostra sólida é inserida em uma câmara de pré-combustão, onde é pirolisada, e então transportada para a chama. O segundo queimador é utilizado para amostras líquidas, que são introduzidas diretamente no queimador. A câmara de combustão possui um sistema de resfriamento utilizando água, sendo nesta parte onde ocorre a condensação dos produtos da combustão, sob uma superfície de quartzo. O

⁴⁸ RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A.P.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

⁴⁹ GILLAIN, G.; *Talanta* 29 (1982) 651-654.

⁵⁰ HILL *et al. Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342.

⁵¹ WICKBOLD, R.; *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.

tubo de absorção é onde os produtos gasosos, liberados pela combustão, são absorvidos.

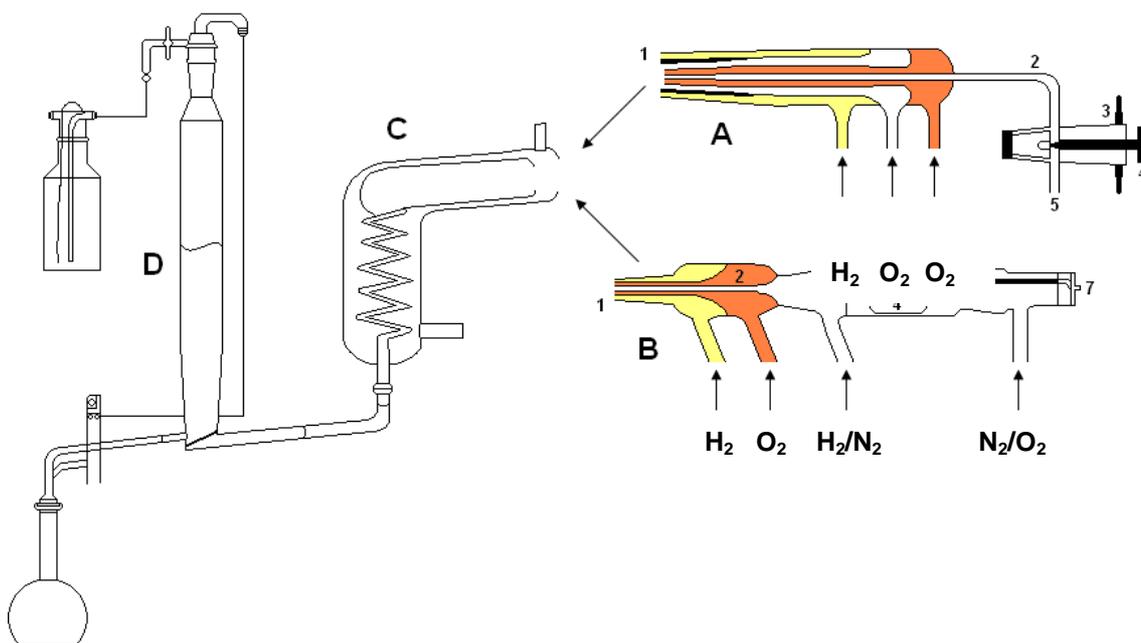


Figura 4. Sistema de combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio: (A) queimador com sucção para amostras líquidas; (B) queimador para amostras sólidas BITC; (C) câmara de combustão; (D) tubo de absorção. A) 1. porção final do queimador; 2. capilar; 3. regulador de PTFE; 4. válvula do tipo “agulha”; 5. introdução da amostra. B) 1. porção final do queimador; 2. capilar interno; 3. câmara de pré-combustão; 4. recipiente de quartzo; 5. aquecimento; 6. câmara de pirólise; 7. tampa (adaptado das refs. 52 e 53).

Uma bomba de vácuo é empregada para que os produtos da combustão passem pelo tubo de absorção, onde está a solução absorvedora. Quando o queimador para amostras sólidas é utilizado, o sistema é operado em batelada, sendo necessária a extinção da chama e a retirada do queimador para a inserção da próxima amostra. Já para o queimador de amostras líquidas e gasosas, a operação é contínua.⁵³

Para amostras líquidas não-inflamáveis, viscosas ou aquosas, pode ser necessária a diluição com volumes iguais de acetona e metanol. Amostras com

⁵² ERBER *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 420-425.

⁵³ ERBER, D.; ROTH, J.; CAMMANN, K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590.

sais de metais alcalinos ou contendo fósforo podem danificar o queimador de quartzo. Isto pode ser evitado usando um queimador de aço, mas neste caso pode ocorrer corrosão durante a decomposição de amostras contendo cloreto.⁵⁴

O sistema permite decompor grandes quantidades de amostras orgânicas, mas possui um custo relativamente alto, necessita de supervisão constante e pode apresentar problemas de entupimento do capilar de queima, causado pelos produtos da combustão.

Este sistema foi utilizado para determinação de cloretos em polímeros de polibuteno, onde a amostra foi diluída em iso-octano. A determinação de cloretos foi feita por espectrofotometria. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, e comparados com determinações de soluções de 1-cloro-butano e 1-cloro-naftaleno com concentração de cloretos conhecida.⁵⁵

2.4.3. Combustão em sistemas fechados

A combustão em sistemas fechados oferece as vantagens dos procedimentos de combustão, como a alta temperatura de decomposição e o baixo teor de carbono residual, com o menor risco de perda de elementos voláteis. Entre as desvantagens destas técnicas está a possibilidade de explosões caso certas recomendações como o uso de pequenas quantidades de amostras não sejam seguidas, e o custo relativamente elevado de alguns equipamentos.

2.4.3.1. Frasco de combustão de Schöniger

Este procedimento foi proposto inicialmente por Hempel em 1892 para a combustão de materiais orgânicos e posterior determinação de enxofre em carvão e outras amostras, como uma modificação da bomba de Berthelot.⁵⁶ A amostra com aproximadamente 0,5 g de massa é inserida em um suporte de platina e sofre ignição, feita manual ou eletricamente. A amostra então é imediatamente inserida em uma garrafa de 10 L, previamente preenchida com oxigênio à pressão atmosférica.

⁵⁴ Mercury Analysis Working Party of BITC; *Anal. Chim. Acta* 84 (1976) 231-257.

⁵⁵ ROWE, R. D.; *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.

⁵⁶ HEMPEL, W. Z.; *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394.

O método original foi modificado por outros pesquisadores, com destaque para Schöniger, que demonstrou a possibilidade de usar o método para micro-análise. O sistema mais comumente usado consiste em um frasco cujo volume varia de 25 mL a 10 L, contendo oxigênio e a solução absorvedora escolhida, dentro do qual a amostra envolta por um papel filtro entra em combustão. Imediatamente após o início da combustão, o frasco é invertido, de modo que a solução absorvedora forme uma vedação com a tampa do frasco, impedindo a perda de analitos por volatilização, conforme a Figura 5.⁵⁷

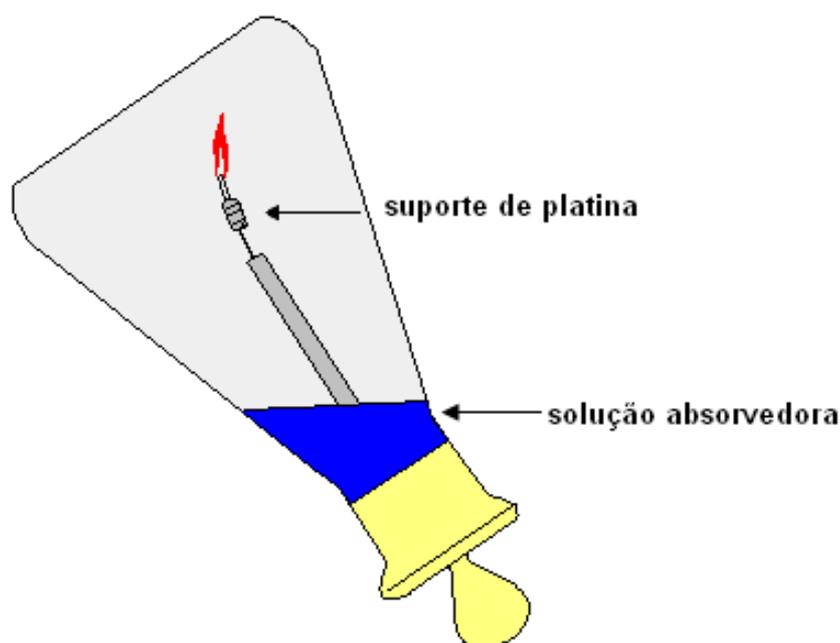


Figura 5. Frasco de combustão de Schöniger (adaptado da ref. 58).

A combustão é completada em poucos segundos, e após seu término o frasco é agitado por cerca de 10 minutos, ou deixado em repouso por 1 hora para que os vapores originados pela combustão sejam absorvidos pela solução, para posterior determinação dos analitos. A ignição pode ser feita manualmente, com uma lâmpada de infravermelho ou via contato elétrico, sendo estes dois modos mais seguros para o operador.

A composição dos frascos, normalmente feitos de vidro de borosilicato, pode causar dificuldades na determinação de flúor, boro e metais alcalinos.

⁵⁷ MACDONALD, A. M. G.; in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1965, pp. 75-116.

⁵⁸ BUSMAN *et al.*; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1983), 1167-1170.

Com o objetivo de evitar os contaminantes comuns para a determinação destes elementos, Burroughs *et al.* utilizaram frascos de quartzo⁵⁹ e Light *et al.* empregaram frascos de policarbonato.⁶⁰ Outra possível interferência pode ser causada pela platina do suporte, que pode formar ligas metálicas estáveis com certos elementos, como bismuto. Uma alternativa para solucionar este problema é o uso de um suporte de sílica.⁶¹

Entre os materiais utilizados para envolver amostras sólidas estão o papel filtro com baixo teor de cinzas, que pode ser substituído por papel de cigarro, enquanto que para amostras líquidas podem ser utilizadas cápsulas de metilcelulose⁶⁰ ou gelatina⁶². Para decomposição de líquidos com alto ponto de ebulição, capilares de vidro são recomendados, embora o uso de um suporte puramente orgânico pode ser vantajoso devido à possibilidade da amostra ficar aderida ao capilar de vidro e não queimar totalmente.⁵⁷

A determinação de cloretos em polímeros foi proposta por Haslam *et al.* em amostras de poli(cloreto de vinila) (PVC), usando hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ em 35% de bissulfito de sódio como solução absorvedora. A solução resultante foi determinada por titulação potenciométrica, sendo observadas recuperações quantitativas 10 minutos após a combustão.⁶⁴

O procedimento pode ser utilizado para determinação de um grande número de elementos como enxofre, cloretos, iodetos, brometos, flúor, fósforo, boro, arsênio, mercúrio, mas certos metais como chumbo, bismuto e ferro podem formar ligas com o suporte de platina, ou aderir fortemente a outros materiais usados como suporte. Outros elementos como níquel ou alumínio podem formar óxidos de difícil decomposição. Tais dificuldades podem ser superadas, mas nestes casos a simplicidade do procedimento é perdida, sendo recomendada a utilização de outros métodos de decomposição da amostra.⁵⁷

Uma desvantagem deste procedimento é a necessidade do uso de um frasco de grande volume, uma vez que para 25 mg de amostra é necessário um frasco de 250 mL, e para 100 mg é recomendado um frasco de 1 L, deste modo havendo um maior risco de adsorção e dessorção de analitos na parede

⁵⁹ BURROUGHS, J. E.; KATOR, W. G.; ATTIA, A. I.; *Anal. Chem.* 40 (1968) 657-658.

⁶⁰ LIGHT, T. S.; MANNION, R. F.; *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.

⁶¹ HASSAN, H. N. A.; HASSOUNA, M. E. M.; GAWARGIOUS, Y. A.; *Talanta* 35 (1988) 311-313.

⁶² LIGHT, T. S.; MANNION, R. F.; *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.

⁶³ DOBBS, H. E.; *Anal. Chem.* 36 (1964) 687-689.

⁵⁷ MACDONALD, A. M. G.; in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1965, pp. 75-116.

⁶⁴ HASLAM, J.; HAMILTON, J. B.; SQUIRRELL, D. C. M.; *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100.

do frasco. Além disso, este sistema apresenta uma baixa frequência analítica, pois apenas uma amostra pode ser decomposta por vez, além do mais, o procedimento requer atenção constante do analista.⁵⁷

2.4.3.2. Bomba de combustão

Este sistema baseia-se em um frasco de aço inoxidável com volume interno de cerca de 300 mL inserido num banho de água, similar a uma bomba calorimétrica. O frasco contém um copo de ignição (de platina ou quartzo) ao qual estão ligados dois eletrodos de platina. A amostra geralmente é utilizada em forma de pastilha, ficando em contato com os eletrodos. Cerca de 10 mL de uma solução absorvedora é adicionada ao fundo do frasco, com o objetivo de absorver os gases contendo os analitos liberados durante a combustão.

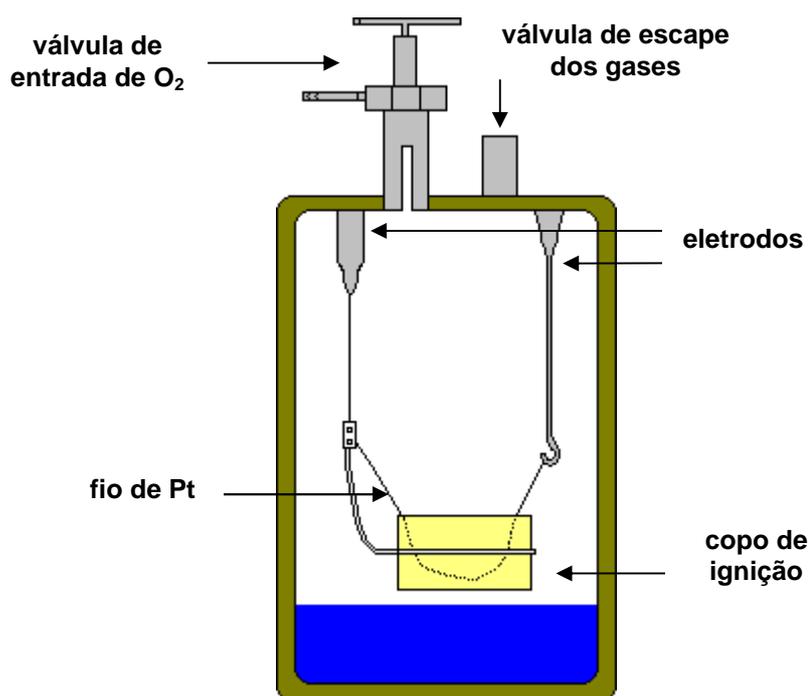


Figura 6. Bomba de combustão (tradicional bomba calorimétrica) utilizada para decomposição de amostras (adaptado da ref. 65).

Uma vez fechada, a bomba de combustão é pressurizada a 25 bar com oxigênio. A combustão ocorre através do contato elétrico entre os eletrodos e a

⁶⁵ RECHENBERG *et al.*; in: STOEPLER (Ed.), *Sampling and Sample Preparation*, 1997, pp. 183-198.

amostra. Após a combustão, a bomba é submersa em um recipiente com água para acelerar o resfriamento e aumentar a condensação e absorção dos íons pela solução absorvedora. Logo após o resfriamento, a pressão do frasco é aliviada, e a solução absorvedora pode ser retirada para a determinação dos analitos. Para assegurar uma combustão completa de certos tipos de amostras, podem ser empregados auxiliares de combustão. Auxiliares sólidos podem ser misturados diretamente com a amostra ou, no caso de líquidos, usados para impregnar o papel filtro utilizado para envolver a amostra. Entre os auxiliares mais usados está o tolueno, parafinas, açúcares, nitrato de sódio e potássio, ácido benzóico entre outros.⁶⁶ A necessidade ou não do uso de um auxiliar de combustão dependerá da porção combustível e do poder calorífico da amostra, assim como de sua matriz. Sua utilização assegura que seja atingida a temperatura necessária para a combustão no interior da amostra, assim como o tempo necessário para que aconteça uma queima completa.⁶⁷ A combustão da amostra não deve ser muito rápida, de modo a evitar uma queima violenta que pode expulsar a amostra do suporte, resultando em uma parte não decomposta.⁶⁸

O emprego de etanol (0,5 mL) e pastilhas de parafina (35-40 mg) como auxiliar de combustão em bomba de oxigênio foi feito por Souza *et al.* para posterior determinação de Ca, Cu, K, Mg, Na, P, S e Zn por ICP OES em amostras biológicas. Foram observadas melhores recuperações, para a maior parte dos elementos, com a utilização de auxiliares de combustão para amostras de leite em pó e farelo de milho. O uso de auxiliares de combustão não foi necessário para amostras de tecido de origem animal.⁶⁷

Em comparação com o frasco de combustão de Schöniger, a bomba de oxigênio é mais adequada para análises de elementos-traço, uma vez que esta tem uma maior relação entre a quantidade de amostra que pode ser decomposta e a superfície do frasco, o que diminui o risco de adsorção e dessorção de analitos. Cerca de 50 mg de amostra podem ser decompostas com o frasco de Schöniger, enquanto que até 1 g de amostra pode ser

⁶⁶ BOCK, R.; *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, 1979, pp. 122-189.

⁶⁷ SOUZA *et al.* *Spectrochim. Acta Part B* (2002) 2195-2201.

⁶⁸ NADKARNI R. A.; POND, D. M.; *Anal. Chim. Acta* (1983) 261-266.

queimada com a bomba de oxigênio pressurizada a 25 bar, em ambos os casos utilizando um frasco de 250 mL.⁶⁹

2.5. Combustão em sistema dinâmico

2.5.1. Trace-O-Mat[®]

Este sistema baseia-se na combustão da amostra em sistema fechado sob um fluxo contínuo de oxigênio. Sendo inicialmente proposto por Knapp⁷⁰, permite a combustão de até 1 g de amostras biológicas sólidas para posterior determinação de metais e não-metais. O sistema é feito em quartzo, e a porção em contato com a amostra é pequena, de modo a evitar a adsorção dos analitos nas paredes da câmara de combustão.⁷¹

A amostra é prensada em forma de pastilhas com 7 mm de diâmetro e posicionadas sob um papel filtro em um suporte dentro da câmara de combustão, que possui um volume de aproximadamente 75 mL. Para amostras que não podem ser prensadas, um papel filtro pode ser utilizado para envolver a amostra. Amostras líquidas podem ser adsorvidas em um papel filtro, secas e posteriormente prensadas.⁷¹ O fluxo de oxigênio utilizado tem vazão entre 80 e 100 L h⁻¹, não podendo ser muito baixo para evitar a formação de fuligem devido à queima incompleta, ou muito alto para impedir combustões violentas que expulsem a amostra do suporte.⁷²

A combustão é iniciada pela irradiação de uma lâmpada de infravermelho focalizada no papel, de modo a impedir explosões caso a lâmpada fosse direcionada diretamente à amostra. A quantidade de amostra utilizada não pode ser maior que 1 g, pois à medida que a combustão ocorre, o tubo de resfriamento é progressivamente obstruído pelos produtos da combustão. Essa obstrução explica a diminuição no fluxo de oxigênio que é observada durante a queima. A massa da amostra não deve ser muito elevada a ponto de obstruir completamente a unidade de resfriamento, o que resultaria no término da combustão.⁷¹

⁶⁹ KNAPP *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1998) 508-513.

⁷⁰ KNAPP *et al.*; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.

⁷¹ SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, 1989, pp. 278-279.

⁷² TÖLG, G.; HAN, H.; KAISER, G.; *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 9-21.

Os elementos voláteis liberados pela combustão sofrem condensação na unidade de resfriamento, onde há um fluxo de nitrogênio líquido, conforme a Figura 7. Se necessário, após a combustão, pode ser feita uma etapa de refluxo utilizando cerca de 2 mL de um ácido adequado. Durante a etapa de refluxo, a lâmpada de infravermelho é movida para a parte inferior do sistema, para aquecimento da solução.⁷¹

Mesmo com o uso da etapa de refluxo, certos elementos podem formar ligas metálicas com o material do suporte, e deste modo não serem dissolvidos. Os autores realizaram experimentos utilizando materiais como quartzo, platina, tântalo e titânio, observando perdas de 5 a 30%, devido à formação de ligas entre os analitos e o material utilizado nos suportes. Para contornar esta dificuldade, foi desenvolvido um suporte para evitar o calor da zona de combustão. No caso de formação de produtos carbonáceos devido à temperatura mais baixa do suporte, este pode ser invertido e imerso no ácido durante a etapa de refluxo com 30 minutos de duração, de modo a obter uma remoção completa dos elementos na superfície do suporte.⁷⁰

Uma limitação do sistema é a impossibilidade de decompor amostras orgânicas voláteis, como gasolina. A evaporação de parte da amostra anteriormente à aplicação da radiação infravermelha pode causar a queima instantânea da fase vapor de maneira explosiva, proporcionando riscos ao operador.

⁷¹ SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, 1989, pp. 278-279.

⁷⁰ KNAPP *et al.*; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.

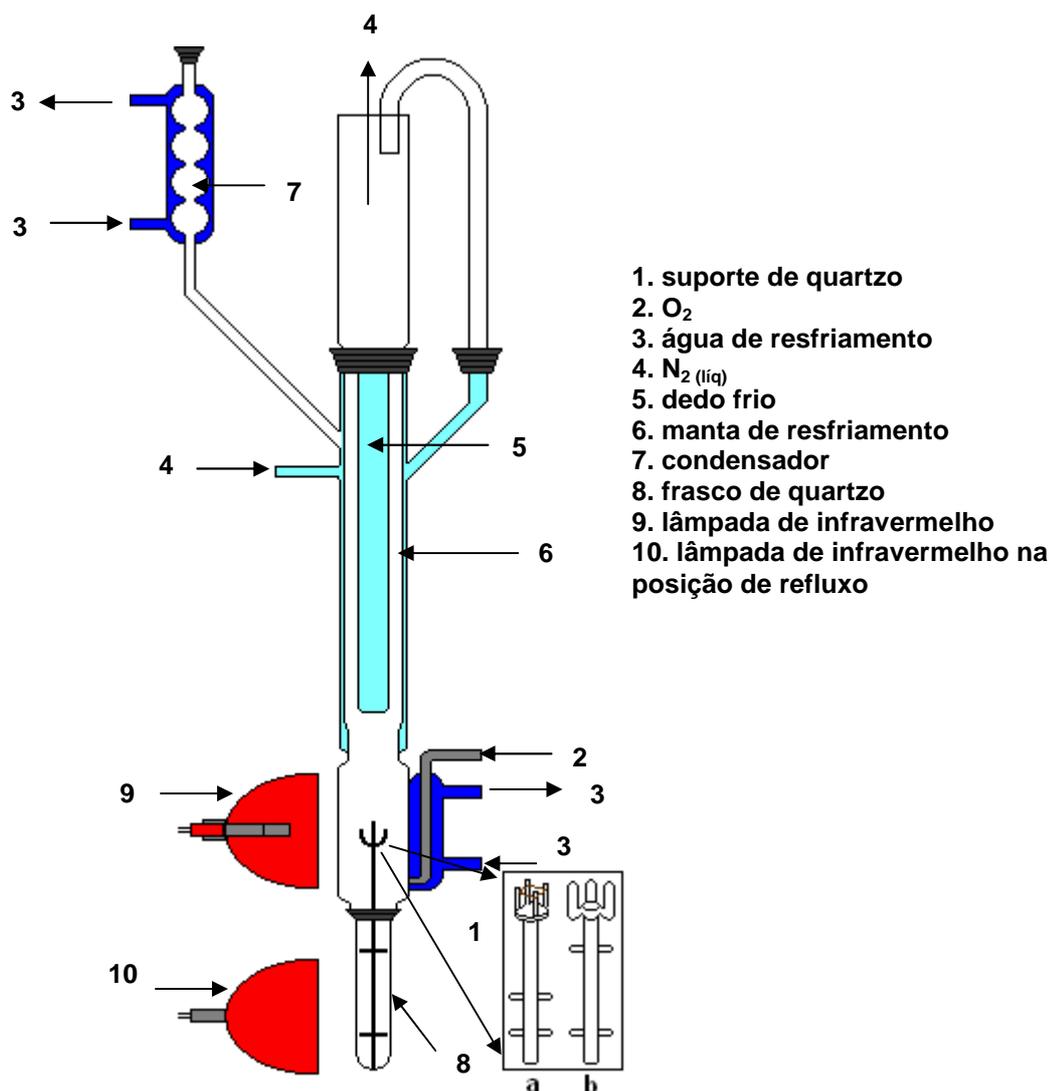


Figura 7. Sistema dinâmico de combustão *Trace-O-Mat*[®] (adaptado da ref. 70).

Os suportes “a” e “b” exibidos na Figura 7 podem ser usados, sendo que o suporte “a” é recomendado para amostras que exibam maior tendência de cair do suporte, enquanto que o suporte “b” pode ser utilizado quando a amostra necessita de maior contato com oxigênio para que ocorra uma combustão eficiente.⁷²

⁷⁰ KNAPP *et al.*; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.

⁷² TÖLG, G.; HAN, H.; KAISER, G.; *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 9-21.

2.6. Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado

O uso de radiação micro-ondas para a iniciação de uma combustão é uma metodologia relativamente nova quando comparada com outras técnicas para decomposição. O procedimento baseia-se no método proposto por Barin⁷³ para determinação de metais e não-metais em produtos farmacêuticos, através da combustão das amostras em frascos pressurizados a 5 bar com oxigênio. Modificações foram feitas no procedimento, empregando suportes de quartzo fabricados para utilização em forno de micro-ondas destinado ao preparo de amostras (Figura 9), além do uso de frascos de quartzo que suportam até 80 bar de pressão, sendo que a etapa de pressurização pode ser feita através do mesmo orifício usado para alívio dos gases após a decomposição.

Em relação à instrumentação utilizada, até o presente momento, um único fabricante disponibiliza comercialmente o suporte utilizado para a combustão iniciada por micro-ondas, demonstrado na Figura 8.⁷⁴

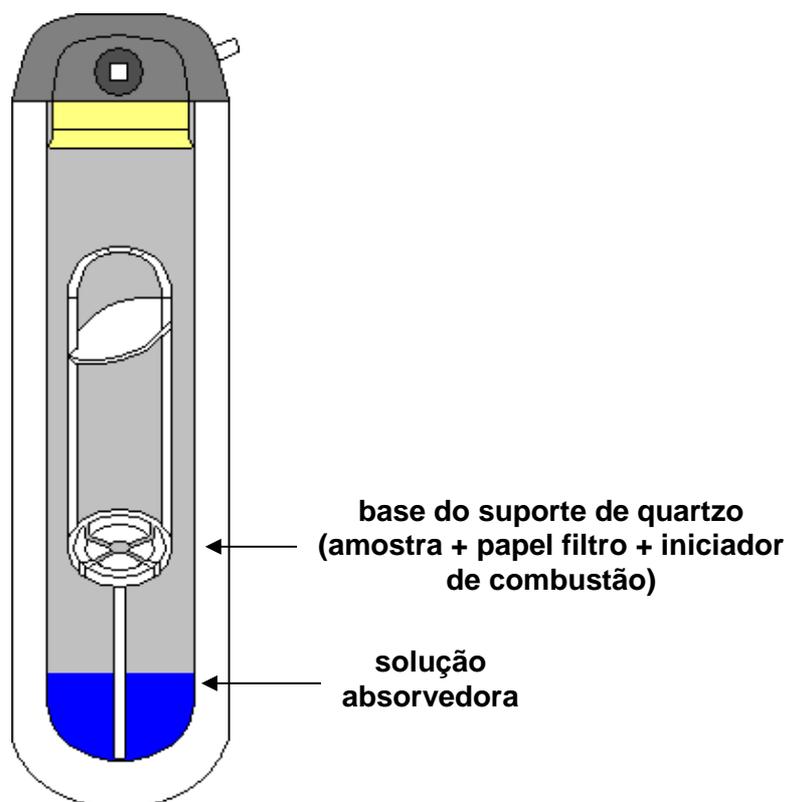


Figura 8. Frasco de quartzo e suporte disponível comercialmente (adaptado das ref. 74 e 76).

⁷³ BARIN, J. S.; Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria - RS, 2003.

⁷⁴ Anton Paar GmbH, www.anton-paar.com, acessado em 10/11/2009.

⁷⁶ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

Um procedimento proposto¹² envolve a queima de até 500 mg de amostra prensada sob a forma de pastilha. Esta é posicionada em um disco de papel filtro sobre um suporte de quartzo, posteriormente sendo adicionado 50 μL de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} ao papel. O suporte é introduzido em um frasco de quartzo contendo uma solução absorvedora adequada e este é pressurizado até 25 bar com oxigênio e, posteriormente, irradiado por micro-ondas durante alguns segundos até que aconteça a ignição da amostra.

Ao término da combustão, pode ser aplicada uma etapa de refluxo para uma melhor recuperação dos analitos que podem ter se afixado no frasco. A escolha da solução absorvedora irá depender dos analitos a serem determinados e de suas concentrações, podendo ser um ácido concentrado ou uma mistura destes para metais, enquanto que para quantificação de não-metais é utilizada uma solução de pH mais elevado.

Entre as vantagens deste método está a alta eficiência da decomposição, avaliado através do baixo teor de carbono residual, o que diminui interferências na etapa de determinação, principalmente para técnicas eletroquímicas, embora técnicas de absorção e emissão atômica, assim como espectrometria de massa sejam menos suscetíveis a esse tipo de interferência.³⁶ O teor de carbono residual é menor que aquele obtido com técnicas como o *High Pressure Asher* para amostras de difícil decomposição como certos fármacos e coque de petróleo.⁷⁵ O relativo baixo tempo necessário para o procedimento também deve ser destacado, onde a amostra pode ser decomposta em poucos minutos.¹² Amostras sólidas podem ser prensadas na forma de pastilhas para facilitar o manuseio ou possibilitar a combustão de massas maiores, enquanto que amostras viscosas podem ser transferidas diretamente para o disco de papel filtro ou envolvidas em pedaços de polietileno.

Dentre as aplicações desta metodologia relativamente nova está a determinação de cádmio, cobre e zinco em amostras biológicas^{12,76} utilizando espectrometria de absorção atômica. Amostras de carvão foram decompostas e as concentrações de halogênios foram determinadas por espectrometria de

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

³⁶ KINGSTON, H. M.; Walter, P. J.; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 2006, pp. 33-78.

⁷⁵ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁷⁶ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

massa com plasma indutivamente acoplado.⁷⁷ Pereira *et al.* determinaram a concentração de cloro e enxofre em amostras de petróleo com o uso de cromatografia de íons utilizando diferentes soluções absorvedoras durante a combustão.⁷⁸

A determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn foi executada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado após a combustão iniciada por micro-ondas de amostras de elastômeros. A influência de diferentes tipos e concentrações de soluções absorvedoras, como água, ácido nítrico concentrado, 2 e 4 mol L⁻¹, foi avaliada, assim como a necessidade da etapa de refluxo após a combustão e o teor de carbono residual nas soluções resultantes.

As amostras de elastômeros foram prensadas em prensa hidráulica, moídas utilizando moinho criogênico em banho de nitrogênio líquido e posicionadas sobre o suporte de quartzo juntamente com um disco de papel filtro. O ICP OES utilizado para as determinações apresenta configuração axial, e os comprimentos de onda empregados para quantificação dos analitos foram selecionados de acordo com as recomendações do fabricante. Para avaliação da eficiência do procedimento, foram utilizados testes de recuperação para os elementos determinados, além de decomposição das amostras por via úmida em forno de micro-ondas, empregando HNO₃ + H₂SO₄ e HNO₃ + HCl + H₂O₂. A combustão de 500 mg de amostra após pressurização com oxigênio a 20 bar não ultrapassou uma pressão máxima de 60 bar, de forma que a pressão gerada foi considerada segura para a execução do procedimento.⁷⁹

Os resultados obtidos foram comparados com a decomposição por via úmida e com a decomposição por via seca recomendada pela norma ASTM D 4004-06. Os resultados foram considerados satisfatórios, embora o procedimento recomendado pela norma ASTM exibiu recuperações quantitativas apenas para zinco. O teor de carbono residual foi menor que 1%, e a etapa de refluxo, utilizando ácido nítrico 4 mol L⁻¹, foi necessária apenas para a determinação de ferro. Com estes parâmetros, as soluções resultantes apresentaram um aspecto límpido, sem a presença de resíduos sólidos. O uso

⁷⁷ FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.

⁷⁸ PEREIRA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

de água ou ácido nítrico 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora foi considerado insatisfatório, devido as baixo percentual das recuperações.⁷⁹

A decomposição por via úmida das amostras apresentou soluções com resíduos sólidos, assim como valores de RSD elevados, quando comparados com os valores de RSD obtidos via MIC.⁷⁹

O aditivo decabromodifenileter, utilizado como retardante de chamas, foi extraído por Ranz *et al.* de amostras de polietileno e poliestireno. O procedimento proposto consistiu na extração assistida por micro-ondas, e posterior determinação do aditivo por cromatografia a líquido de alta eficiência. A eficiência da extração foi avaliada através da comparação dos resultados com a combustão iniciada por micro-ondas e posterior determinação de bromo por cromatografia de íons.⁸⁷

A extração em forno de micro-ondas foi executada utilizando uma mistura de tolueno e metanol, e a cromatografia a líquido de alta eficiência com detector de arranjo de diodos empregou uma coluna C18 e fase móvel metanol:água 95:5 (v/v). A combustão iniciada por micro-ondas utilizou 10 mL de Na₂CO₃ 8 mmol L⁻¹ como solução absorvedora, até 250 mg de amostra prensada, posicionada sobre um disco de papel filtro, 50 µL de NH₄NO₃ como iniciador de combustão e pressurização inicial dos frascos a 20 bar com oxigênio. A cromatografia de íons com detector de condutividade empregou uma coluna de troca aniônica e fase móvel idêntica à solução absorvedora utilizada na combustão.⁸⁷

A extração foi considerada satisfatória, uma vez que as recuperações foram superiores a 84%. Os autores destacaram o fato do procedimento de extração proposto ser executado utilizando o mesmo forno de micro-ondas empregado para a combustão da amostra.⁸⁷

A técnica destaca-se por fornecer um modo confiável de decomposição de uma ampla gama de amostras de forma segura, rápida, relativamente simples e adaptável para vários tipos de amostras, combinando vantagens da técnica da bomba de oxigênio com a decomposição via úmida utilizando micro-ondas.⁷⁵

⁷⁹ MORAES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

⁸⁷ RANZ *et al.*; *Talanta* 76 (2008) 102-106.

⁷⁵ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

Entre as desvantagens deste método está a possibilidade de adsorção de analitos às paredes do frasco, o custo relativamente elevado do equipamento, o sistema é operado a pressões elevadas, o que oferece risco de explosões, e o uso de HF para decomposição de amostras com altos teores de sílica não é possível, uma vez que os frascos utilizados são compostos por quartzo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

A decomposição das amostras por via seca foi feita utilizando um forno tipo mufla, marca Jung (modelo J-200, Blumenau, Brasil).

Para decomposição das amostras por via úmida em sistema fechado e por combustão iniciada por micro-ondas foi utilizado um forno de micro-ondas *Multiwave 3000*[®] (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com frascos de quartzo com capacidade de 80 mL com temperatura máxima de 280 °C e pressão máxima de 80 bar. O forno possui sensores que permitem medir a temperatura de cada frasco individualmente, assim como a potência irradiada pelo forno e pressão durante o processo.

A decomposição por via úmida em sistema fechado também foi executada em um forno de micro-ondas Milestone (modelo Ethos-1, Sorisole, Itália), equipado com frascos de Teflon[®] Fluor Modified (TFM) com capacidade de 100 mL com temperatura e pressão máximas de 260 °C e 30 bar, respectivamente. A configuração deste forno de micro-ondas permite o controle da temperatura e pressão de um único frasco de referência.

A combustão iniciada por microondas foi executada utilizando o forno de micro-ondas de alta pressão (80 bar), com o auxílio de um suporte de quartzo. Previamente à aplicação do programa de aquecimento para combustão, os frascos foram pressurizados a 20 bar com oxigênio. O suporte de quartzo empregado neste trabalho foi desenvolvido no laboratório de Hialotecnia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria e está ilustrado, juntamente com o frasco de quartzo, na Figura 9.

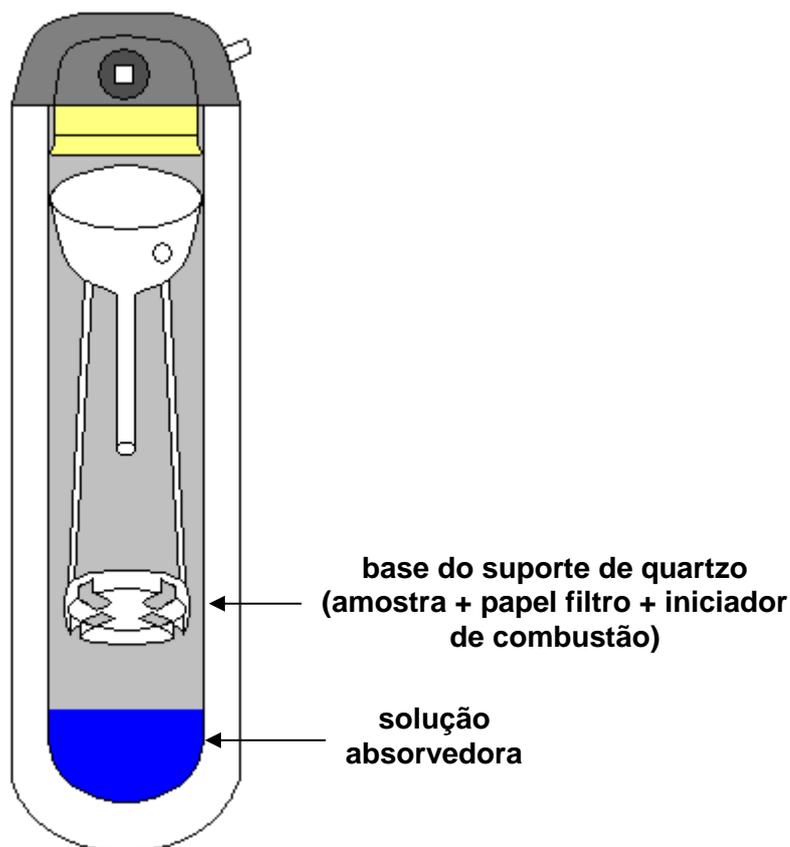


Figura 9. Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas (adaptado da ref. 82).

As pesagens das amostras foram feitas em uma balança digital Shimadzu (modelo AY 220, Kyoto, Japão) com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g.

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente com o programa InStat[®], versão 3.00 (GraphPad Software Inc.). Para a comparação dos cinco diferentes procedimentos de decomposição usou-se o teste ANOVA, considerando um nível de confiança de 95%.

As determinações de Ca, Fe e Na foram feitas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Perkin Elmer, Optima 4300 DV, Shelton, EUA), equipado com sistema de nebulização pneumática tipo concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com injetor de quartzo com diâmetro interno de 1,2 mm. As condições de uso e os comprimentos de onda selecionados, que correspondem às linhas de emissão principais dos elementos determinados, são mostrados na Tabela 1.

⁸² MESKO, M. F.; Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria - RS, 2004.

Tabela 1. Condições de operação do ICP OES

Parâmetros	
Potência do gerador de rádio frequência	1300 W
Vazão principal de argônio	15,0 L min ⁻¹
Vazão auxiliar de argônio	0,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio do nebulizador	0,6 L min ⁻¹
Linha espectral	λ (nm)
Ca	317,933
Fe	238,204
Na	589,592

3.2. Reagentes

A água utilizada nos procedimentos foi inicialmente destilada e em seguida desionizada através de uma coluna de troca iônica convencional, e por fim purificada em sistema Milli-Q[®] (*Ultrapure Water Purification System*, Millipore, Bedford, EUA). O valor da resistividade fornecido pelo equipamento foi de 18,2 M Ω cm.

Os ácidos nítrico concentrado p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha) e clorídrico concentrado p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram destilados em um sistema de destilação de quartzo, (Milestone, modelo *duoPur 2.01E*, Sorisole, Itália) abaixo de seu ponto de ebulição. Ácido fluorídrico concentrado p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha) também foi utilizado para a decomposição por via úmida.

As soluções de calibração utilizadas foram preparadas a partir da solução de referência comercial SCP33MS (PlasmaCAL, Quebec, Canadá).

A solução de nitrato de amônio (6 mol L⁻¹) utilizada como iniciador de combustão foi preparada a partir da dissolução do respectivo sal, NH₄NO₃ p. a., (Merck, Darmstadt, Alemanha), em água purificada.

Oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado para pressurização dos frascos para o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas.

3.3. Descontaminação dos materiais utilizados na decomposição da amostra

A vidraria e materiais utilizados foram descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) por 24 horas e, posteriormente, lavados com água purificada antes de sua utilização.

Os frascos de quartzo e TFM foram descontaminados com a utilização de 6 e 8 mL de HNO_3 concentrado, respectivamente, através dos programas de aquecimento recomendados pelos fabricantes dos fornos de micro-ondas.

Os cadinhos de platina utilizados foram descontaminados com HCl 6 mol L^{-1} com aquecimento a cerca de 120 °C por 3 horas.

Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell GmbH, Dassel, Alemanha), utilizados para a pesagem da amostra e adição de NH_4NO_3 , foram descontaminados por imersão em HNO_3 10% (v/v) por 24 horas, posteriormente lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100.

3.4. Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho, as amostras de polímero líquido Thiokol[®] utilizadas foram obtidas no comércio local. Este polímero se apresenta comercialmente em duas partes, base e acelerador. Para este trabalho, somente o polímero base foi utilizado. Em relação ao procedimento de amostragem, o conteúdo do frasco original foi homogeneizado com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável, e deste frasco foi retirada uma alíquota.

3.5. Procedimentos de decomposição da amostra

As amostras do polímero foram decompostas utilizando diferentes procedimentos, ilustrados no fluxograma da Figura 10: (i) decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado, operado a 30 bar de pressão, utilizando HNO_3 ; (ii) via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado, operado a 80 bar de pressão, empregando HNO_3 ; (iii) via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado operado a 30 bar de pressão utilizando HNO_3 e HF ; (iv) via seca em forno tipo mufla; (v) via combustão iniciada por micro-ondas.

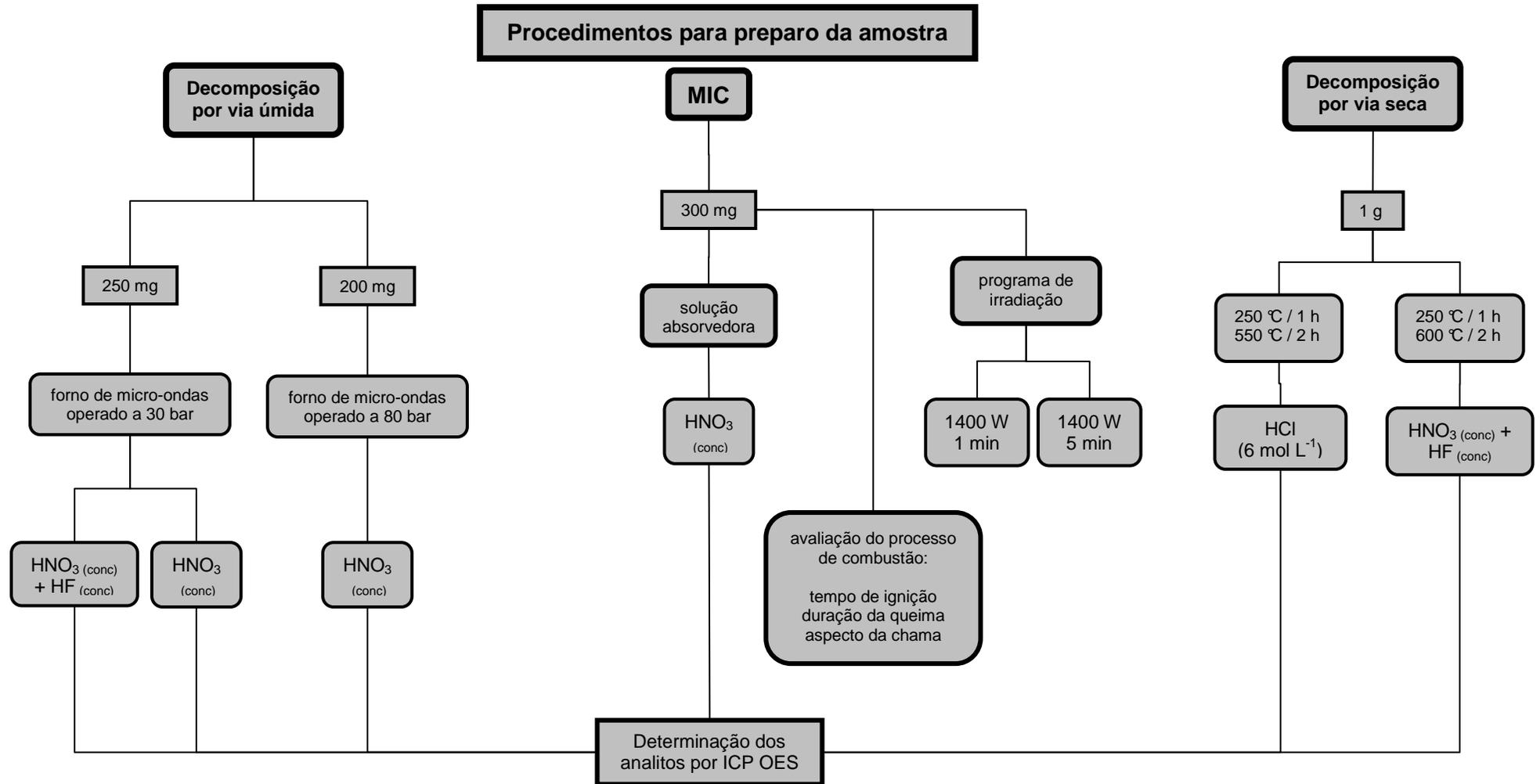


Figura 10. Procedimentos utilizados para decomposição da amostra.

3.5.1. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado

Para a decomposição via úmida no forno operado a alta pressão (*Multiwave 3000®*), foram pesados cerca de 0,25 g de amostra sobre um disco de papel filtro previamente descontaminado (conforme Item 3.3), com auxílio de uma espátula de aço inoxidável. Uma vez colocado os papéis filtro dentro dos frascos, foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado. Logo após a adição de ácido, ocorreu a formação de uma espécie de espuma, por cerca de 10 minutos. Devido a isso, a amostra foi deixada em repouso no ácido por 15 minutos, e, cessada a emissão de vapor, os frascos foram fechados e posicionados no rotor. Uma vez introduzido o rotor no interior do forno, o procedimento de aquecimento foi iniciado. O programa de aquecimento utilizado foi similar ao recomendado pelo fabricante⁸⁰ para decomposição de elastômeros, sendo descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento para decomposição por via úmida no forno de micro-ondas operado a alta pressão

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)	Exaustão
1	1400	10	20	Fan 1
2	0	0	20	Fan 2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

Após o resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 30 mL com água purificada. Em seguida, foi feita a determinação dos analitos por ICP OES.

Para o forno de micro-ondas operado a 30 bar de pressão (Ethos-1), o procedimento foi similar ao programa executado no forno micro-ondas de alta pressão, tendo como principal diferença a adição de aproximadamente 0,25 g da amostra diretamente nos frascos de TFM. Deste modo, foram executadas duas decomposições neste forno de micro-ondas, utilizando somente 8 mL de HNO₃ e utilizando uma mistura de 7,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HF. O mesmo programa de aquecimento foi utilizado para ambas as decomposições, sendo

⁸⁰ Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000® Microwave Sample Preparation System*, 2003.

similar ao recomendado pelo fabricante para polímeros,⁸¹ e está descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento para decomposição por via úmida no forno de micro-ondas operado a média pressão

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Tempo (min)
1	100	5	5
2	150	10	10
3	180	5	10
4	resfriamento	-	30

Temperatura máx.: 180 °C, pressão máx.: 30 bar

Diferentemente do forno operado a 80 bar de pressão, onde o aquecimento é limitado pela pressão neste forno de micro-ondas operado a 30 bar de pressão, o aquecimento é limitado pela temperatura, devido ao uso de um sensor que possibilita esta medição. Deste modo, a potência aplicada no programa é controlada pela temperatura previamente programada.

3.5.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

A amostra foi previamente homogeneizada com uma espátula, e cerca de 0,3 g foi colocado sobre um disco de papel filtro previamente descontaminado que foi, após, posicionado na parte inferior do suporte de quartzo. Posteriormente foram adicionados 50 µL do iniciador da combustão NH_4NO_3 6 mol L⁻¹. O tipo de iniciador da combustão, sua concentração e quantidade utilizada foram usados conforme otimizações feitas em trabalhos anteriores.^{12,82}

Em seguida, o suporte, com o auxílio de uma haste de vidro, foi colocado dentro do frasco de quartzo contendo 6 mL da solução absorvedora. Logo após o frasco foi fechado com a tampa. Os frascos foram posicionados no rotor e pressurizados a 20 bar com oxigênio.

A etapa de pressurização foi feita com o auxílio de uma ponteira de politetrafluoretileno (PTFE), adaptada para a introdução de O₂ através do

⁸¹ Milestone, *Application Notes for Digestion*, 2004.

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁸² MESKO, M. F.; Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria - RS, 2004.

orifício para alívio de pressão. Após 90 segundos de pressurização, a válvula de escape foi fechada e a ponteira utilizada para pressurização foi removida e o programa de combustão foi iniciado.

Forma utilizados 6 mL de ácido nítrico como solução absorvedora, volume mínimo recomendado pelo fabricante para o tipo de frasco utilizado.⁸³ O programa de aquecimento selecionado para combustão com refluxo está descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Programa utilizado para combustão iniciada por micro-ondas

Procedimento	Potência (W)	Tempo (min)	Resfriamento (min)
Combustão + refluxo	1400	5	20

Taxa de aumento de pressão: 3 bar s^{-1} , temperatura máx.: $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão máx.: 80 bar

Embora não sejam necessários 20 minutos de resfriamento para que os frascos atingissem temperaturas aceitáveis segundo o fabricante ($50 \text{ }^\circ\text{C}$ ou menos⁸³), este tempo foi necessário para que os gases contidos dentro do frasco fossem absorvidos pela solução absorvedora.

Após o término do programa, a pressão dos frascos foi aliviada através da abertura das válvulas de escape dos gases, e em seguida fechadas novamente. As tampas foram, então, retiradas e prosseguiu-se à lavagem das partes internas das tampas com água purificada, de modo a assegurar que houvesse uma transferência quantitativa dos analitos para os frascos de polipropileno. Em seguida, os suportes foram lavados com água purificada, ainda dentro do frasco de quartzo. Após, os suportes foram retirados de dentro dos frascos com auxílio de uma haste de vidro.

As soluções resultantes foram transferidas para frascos de polipropileno, e os frascos de quartzo foram lavados internamente para assegurar uma transferência quantitativa dos analitos. As soluções finais foram aferidas a 30 mL com água purificada para posterior determinação dos analitos por ICP OES.

Como foi observada a presença de resíduos da amostra após a decomposição, foram avaliados diferentes procedimentos para verificar a

⁸³ Anton Paar GmbH, Multiwave 3000®, Instruction Manual, 2003.

influência destes procedimentos na quantidade e aparência do resíduo da combustão.

Foram avaliados parâmetros como variação na massa de amostra utilizada, pressurização inicial com oxigênio, tempo de refluxo utilizado e remoção dos resíduos sólidos para o fundo do frasco de quartzo para posterior etapa de decomposição por via úmida.

3.5.3. Decomposição por via seca em forno tipo mufla

Para fins comparativos, a amostra foi decomposta por via seca em forno tipo mufla, segundo a norma ASTM D 4004-06¹⁶ para elastômeros. Aproximadamente 1 g de amostra foi pesado dentro de um cadinho de platina previamente descontaminado. Uma vez inserido no interior do forno, este foi aquecido a 250 °C por 1 hora e, posteriormente, a 550 °C por 2 horas. Em seguida, o material resultante foi diluído em 6 mL de HCl 6 mol L⁻¹, sendo a solução aferida a 30 mL. Segundo a norma, este procedimento pode não ser adequado para determinação de Pb e Zn em concentrações menores que 1 µg g⁻¹. Cabe destacar que este procedimento foi utilizado devido à ausência de normas específicas para a decomposição de amostras de polímeros polissulfúricos e posterior determinação de Ca, Fe e Na.

Utilizando parâmetros similares aos descritos na norma ASTM 4004-06, cerca de 1 g de amostra foi aquecida a 250 °C por 1 hora e, posteriormente, a 600 °C por 2 horas. O material resultante da decomposição foi diluído em 2 mL de HF e aquecido em uma chapa de aquecimento até próximo à secura, seguido pela adição de 5 mL de HNO₃ e posterior aquecimento até próximo à secura. A solução foi então recolhida e aferida a 50 mL.

3.6. Determinação do tempo de combustão

Segundo trabalhos anteriores^{12,84,85}, o início da combustão determina-se através do rápido aumento da pressão interna dos copos seguindo as normas de segurança do equipamento. Para verificação de características como duração da queima da amostra, altura e comportamento da chama, etc., foi

¹⁶ ASTM D 4004-06, 2006.

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁸⁴ MORAES, D. P.; Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria - RS, 2006.

⁸⁵ MESKO, M. F.; Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria - RS, 2008.

feita uma alteração na capa de proteção do frasco, conforme Figura 11, de modo que se torne possível a observação da combustão diretamente. O *software* do equipamento também foi alterado de forma a permitir a execução de uma checagem da potência irradiada (*Power Check*) sem a presença da capa de segurança do rotor.

Deste modo, o rotor contendo quatro frascos, sendo que um com a capa de proteção modificada, foi colocado dentro do forno. O frasco com a capa modificada continha o suporte com amostra, de modo a ser possível visualizar a combustão desde seu início até seu término. Nesta etapa, os frascos foram irradiados com 1400 W durante um período de tempo suficiente para o início do processo de combustão.

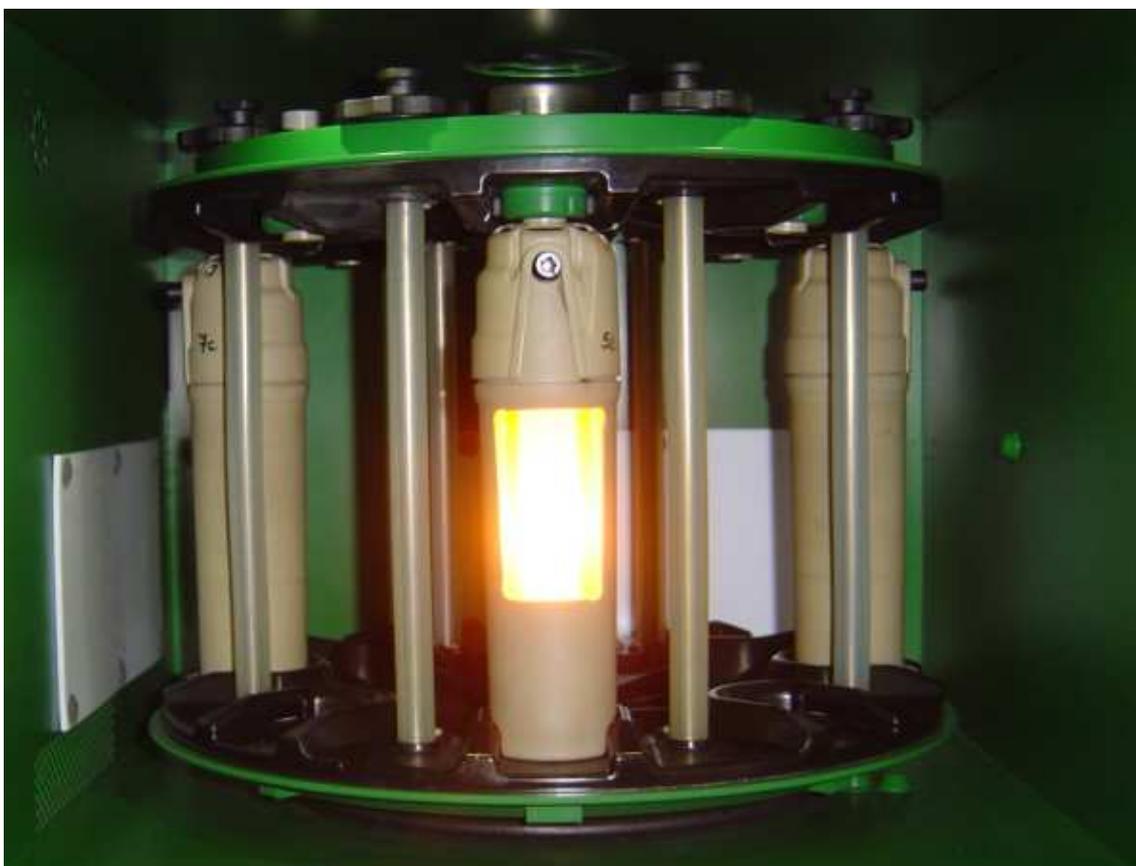


Figura 11. Combustão de 0,2 g de elastômero, com as alterações descritas acima.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Procedimento de combustão iniciada por micro-ondas

Nesta seção, serão discutidos diferentes aspectos relacionados ao procedimento de decomposição em questão. Entre estas características está uma breve discussão sobre o suporte de quartzo empregado no trabalho, o volume de iniciador de combustão utilizado e as propriedades da chama observadas durante a queima da amostra.

4.1.1. Suporte de quartzo empregado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas

Diferentemente do suporte disponível comercialmente, o suporte empregado neste trabalho apresenta um formato que oferece certas vantagens, descritas a seguir, quando comparado com sua versão comercial, exibido na Figura 8 (item 2.6 da seção Revisão da Literatura). Inicialmente proposto por Mesko⁸², o suporte é feito em quartzo, de modo a suportar a temperatura da combustão, e foi desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, sendo demonstrado na Figura 9.

Este suporte apresenta um funil em sua parte superior, que possibilita que a solução absorvedora, durante a etapa de refluxo, após sofrer condensação, caia diretamente sobre a amostra, deste modo aumentando a eficiência da decomposição. Outra função deste funil é impedir que a chama da combustão de amostras de maiores massas atinja a tampa do frasco e cause deformações no material, composto por Teflon[®]. Além disso, as ranhuras na base do suporte fornecem um maior contato da amostra com o oxigênio presente no frasco, deste modo diminuindo a formação de fuligem e aumentando a eficiência da combustão e, conseqüentemente, da decomposição da amostra.⁸²

⁸² MESKO, M. F.; Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria - RS, 2004.

As temperaturas de combustão foram avaliadas em trabalhos anteriores, e foi determinado que, para amostras como fígado bovino, leite em pó, tecido vegetal, polímeros, carvão e coque obtiveram-se temperaturas entre 1300 e 1600 °C.⁸⁶ Embora a temperatura durante a combustão da amostra utilizada neste trabalho não tenha sido determinada, é possível estimar, com base nos dados disponíveis na literatura, que a temperatura atingida durante a queima da amostra de polímero neste trabalho deva ter sido próxima aos valores previamente encontrados.

4.1.2. Volume do iniciador de combustão

A avaliação do volume utilizado como iniciador de combustão foi feita previamente por Barin⁷³, sendo observado que a quantidade considerada ideal foi de 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹. Deste modo, neste trabalho utilizaram-se as condições otimizadas por Barin.

A escolha de nitrato de amônio como iniciador de combustão foi feita devido à elevada pureza deste sal, quando comparada com outros sais como nitrato de magnésio, que também pode ser utilizado para esta função. Outros fatores incluem sua disponibilidade e baixo preço.¹² Os artigos disponíveis na literatura que descrevem aplicações do procedimento, também recomendam o uso desta combinação de volume e concentração.^{12,76,78,79}

A justificativa para o uso deste volume é que um comportamento mais reprodutível foi encontrado com a utilização deste volume de nitrato de amônio em relação ao início do processo de combustão. Volumes maiores que 50 µL não eram necessários para o início da combustão, enquanto que quantidades menores forneciam baixa repetibilidade da queima.¹² Com base nisso, as recomendações disponíveis na literatura foram seguidas, e o volume de iniciador de combustão utilizado neste trabalho foi de 50 µL.

⁸⁶ BARIN *et al.*; in: ARRUDA, M. A. Z.; (Ed.), Trends in Sample Preparation, 2007, pp. 53-82.

⁷³ BARIN, J. S.; Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria - RS, 2003.

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁷⁶ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁸ PEREIRA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

⁷⁹ MORAES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

4.1.3. Tempo de combustão da amostra

Através do uso da função *Power Check*, utilizado para verificação da potência do forno de micro-ondas, foi possível verificar diretamente a combustão da amostra, através da irradiação de micro-ondas na ausência da capa de proteção do rotor e utilizando uma capa de proteção de frasco modificada. Deste modo, torna-se possível a observação de parâmetros como o tempo necessário para o início e término da queima, altura da chama, projeção da amostra para fora da base do suporte de quartzo e absorção dos gases produzidos pela combustão.

Uma vez que este procedimento é executado sem a capa de proteção do rotor e com o uso de uma capa de proteção dos frascos modificada, por motivos de segurança a quantidade de amostra queimada foi menor, de 0,25 g, e a irradiação do forno de micro-ondas foi interrompida assim que a combustão teve início. Para este procedimento, foi utilizada pressurização a 20 bar com O₂, 6 mL de solução absorvedora e 50 µL de iniciador de combustão (NH₄NO₃).

O tempo para início da combustão foi de 5 a 7 segundos, e a queima da amostra teve duração de 12 a 15 segundos. O tempo necessário para o começo da queima foi similar àquele encontrado para outros tipos de amostras orgânicas, o que sugere que a reação de combustão ocorre inicialmente entre o papel e o nitrato de amônio, independentemente da amostra utilizada.⁷⁶

4.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

No procedimento para a combustão iniciada por micro-ondas, a amostra foi pesada sobre um papel filtro, este sendo posicionado na base do suporte de quartzo, conforme a Figura 12. Posteriormente o papel foi umedecido com 50 µL de nitrato de amônio, utilizado como iniciador da combustão. Foram então adicionados ao frasco de quartzo 6 mL de HNO₃ concentrado, como solução absorvedora, e os suportes foram inseridos nos frascos. Os frascos foram tampados, posicionados no rotor, pressurizados a 20 bar com oxigênio e o rotor foi inserido na cavidade do forno de micro-ondas.

⁷⁶ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.



Figura 12. Foto de 0,15 g de amostra sobre o disco de papel filtro, na base do suporte de quartzo utilizado.

O programa de aquecimento consistiu em 5 minutos de irradiação a 1400 W. Após a combustão e a etapa de resfriamento, os frascos foram despressurizados e seu conteúdo foi transferido para frascos de polipropileno. Durante esta transferência, o suporte foi cuidadosamente lavado com água, de modo a obter uma transferência quantitativa dos analitos.

Para a combustão iniciada por micro-ondas, a quantidade máxima da amostra que foi utilizada foi 0,3 g, devido à dificuldade de manuseio da amostra em relação à adição de massas maiores ao papel filtro. Foram pesadas massas de até 0,4 g, mas esta quantidade de amostra recobria totalmente o disco papel filtro, de modo que foram observadas dificuldades para o umedecimento do papel com o iniciador de combustão, acarretando queimas incompletas da amostra.

Utilizando esta massa de amostra, os frascos foram pressurizados com oxigênio a 20 bar de pressão, empregando um programa de aquecimento com 5 minutos de refluxo ácido após a combustão, parâmetros utilizados pelos artigos publicados na literatura que tratam de aplicações deste

procedimento.^{12,76,79} No momento do início da combustão, o valor médio do pico de pressão observado foi de 11 bar, ou seja, a média das pressões máximas foi de 31 bar, menor que 40% da pressão máxima (80 bar) suportada pelo forno de micro-ondas.

Deste modo, a utilização destes parâmetros (0,3 g de amostra e pressurização a 20 bar) foi considerada satisfatória, pois não ofereceu risco ao sistema ou ao operador.

Após o término da combustão, verificou-se a presença de sólidos não decompostos na base do suporte de quartzo. Estes resíduos sólidos apresentaram coloração escura, conforme ilustrado na Figura 13, indicando a presença de amostra não decomposta, ao contrário dos resíduos obtidos com as decomposições por via úmida, que apresentaram uma tonalidade esbranquiçada.



Figura 13. Foto do resíduo da combustão de 0,2 g de amostra por combustão iniciada por micro-ondas.

A determinação dos analitos na solução presente no frasco, sem o recolhimento destes resíduos sólidos resultou em valores muito inferiores aos obtidos nos outros procedimentos de decomposição, indicando que a amostra

¹² FLORES *et al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁷⁶ MESKO *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁹ MORAES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.

não foi decomposta com sucesso, e grande parte dos analitos permaneceram neste resíduo sólido.

Assim, durante a transferência da solução para o frasco de polipropileno, o suporte de quartzo foi lavado com água, de modo que fosse feito o recolhimento total destes resíduos sólidos.

A determinação dos analitos nesta solução contendo os resíduos sólidos, além do ácido presente nos frascos também forneceu valores inferiores aos alcançados através dos outros procedimentos de decomposição da amostra.

Uma vez que os resultados utilizando os parâmetros recomendados na literatura não foram considerados satisfatórios, procedeu-se à verificação de parâmetros diferenciados, assim como métodos alternativos para a combustão.

Inicialmente, foi verificado se a combustão de massas menores de amostra resultava em uma queima completa da amostra, ou seja, sem a presença de resíduos sólidos de cor escura. Visualmente, foi observado que mesmo na combustão de massas de 0,015 g o resíduo apresentava coloração negra, indicando a existência de partes não decompostas da amostra. Deste modo, este resíduo foi descartado, assim como a solução contida no frasco, sem que fosse executada a determinação dos analitos em solução.

Também foi verificada a influência de diferentes valores para a pressurização com oxigênio, anteriores ao procedimento de combustão. Foram utilizadas pressões de 10, 15, 20, 25 e 30 bar, e em todos os casos a quantidade de resíduos sólidos e sua coloração foram semelhantes, indicando uma decomposição incompleta da amostra.

Além disso, variações no tempo de refluxo com a solução ácida, após o término da combustão também foram avaliadas. Foram utilizados refluxos de 10 e 20 minutos, e em ambos os casos foram observados resultados semelhantes aos anteriores.

Uma alternativa testada para obter uma decomposição quantitativa foi, após o processo de combustão, a lavagem da base do suporte utilizando 1 mL de HNO₃ concentrado. Com isto, a maior parte dos resíduos sólidos presentes no suporte foi transferida para a solução presente no frasco. Após esta transferência inicial dos resíduos, o suporte foi retirado e o frasco foi novamente fechado, e procedeu-se a uma etapa de decomposição por via

úmida, semelhante àquela descrita na seção Materiais e Métodos, item 3.5.1. Neste caso, utilizou-se uma rampa de aquecimento de 5 minutos e 10 minutos de irradiação à potência máxima. Após a etapa de decomposição, verificou-se que os resíduos continuavam a apresentar o aspecto escurecido, e a determinação dos analitos em solução forneceu resultados semelhantes aos obtidos após a etapa de combustão unicamente.

Uma vez que parte do resíduo sólido presente não foi retirada com sucesso da base do suporte de quartzo utilizando somente 1 mL de HNO_3 , foi procurada uma alternativa para garantir que a totalidade do resíduo pudesse ser lavada para a solução ácida do frasco, para posterior decomposição por via úmida.

Deste modo, outro teste executado foi referente à utilização de uma placa de vidro sinterizado apoiada no suporte e empregada como base para a amostra, conforme mostra a Figura 14.

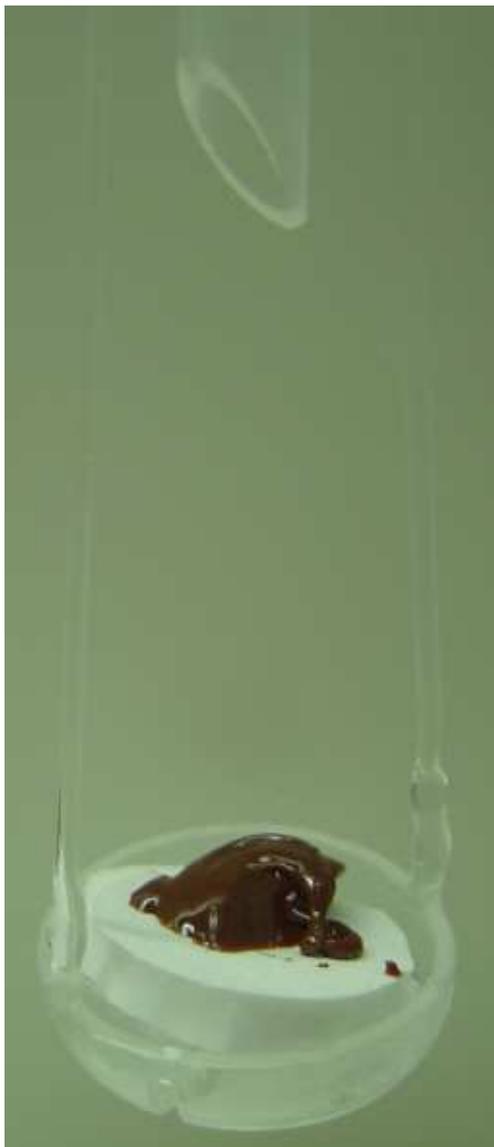


Figura 14. Foto da placa de vidro sinterizado com a amostra sobre a base do suporte de quartzo.

Após a descontaminação da placa utilizando ácido nítrico concentrado, esta foi lavada com água e seca. O papel filtro contendo a amostra foi posicionado sobre a placa de vidro sinterizado, e esta sobre a base do suporte de quartzo. Após a etapa de combustão, conforme o esperado, o resíduo sólido permaneceu sobre a placa de vidro sinterizado, de modo que esta, após a retirada do suporte de quartzo, foi facilmente posicionada no fundo do frasco de quartzo, ficando submersa na solução ácida presente no frasco. Deste modo, a totalidade do resíduo sólido foi transferida para a solução do frasco. Após isso, procedeu-se à etapa de decomposição por via úmida. Mesmo com a totalidade dos resíduos sólidos sendo transferida para a solução ácida, os resultados

obtidos foram semelhantes àqueles determinados após somente a etapa de combustão.

Assim, é possível afirmar que a combustão iniciada por micro-ondas apresenta limitações em relação à decomposição de amostras com certa quantidade de sílica. Apenas parte dos analitos, aparentemente ligados à sílica, é liberada mesmo após a queima da amostra, de modo que não foi possível obter uma decomposição quantitativa dos elementos analisados, quando comparados com os outros métodos de decomposição da amostra.

4.3. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas a alta pressão

O procedimento de decomposição por via úmida assistida por micro-ondas a alta pressão foi executado conforme descrito no item 3.5.1 da seção Materiais e Métodos. Cerca de 0,2 g da amostra foram pesados sobre um disco de papel de filtro, sendo cuidadosamente inseridos dentro do frasco de quartzo, de modo que a amostra não entrasse em contato com as paredes do frasco. Uma vez posicionado no fundo deste, foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado.

A amostra ao entrar em contato com o ácido provocou uma reação muito enérgica, levando à formação de uma espécie de espuma, conforme pode ser visto na Figura 15.



Figura 15. Foto da reação de 0,2 g de amostra, instantes após a adição de 6 mL de HNO_3 .

Quantidades maiores da amostra não puderam ser utilizadas, uma vez que o uso de massas superiores a 0,2 g causou a projeção de parte da amostra para fora do frasco. Por este motivo, a quantidade de massa utilizada para decomposição por via úmida assistido por micro-ondas operado a alta pressão foi de 0,2 g.

Uma vez que houve a emissão de vapores durante esta reação inicial entre a amostra e o ácido, foi necessário um período de espera de cerca de 10 minutos antes do fechamento dos frascos e posicionamento destes no rotor e, posteriormente, na cavidade do forno de micro-ondas.

Após o programa de aquecimento, a solução resultante foi transferida para um frasco de polipropileno e aferida a 30 mL, apresentando uma pequena quantidade de sólidos não decompostos, conforme Figura 16.



Figura 16. Resíduo da decomposição de 0,2 g de amostra por via úmida empregando 6 mL de HNO_3 .

Em relação ao resíduo, este é composto possivelmente por sílica que é empregada como carga em polímeros comerciais à base de enxofre. Outra evidência para isto é o fato que não foi constatada sua presença após a decomposição da amostra por via úmida empregando HF. A concentração dos analitos nesta solução contendo resíduos sólidos não apresentou diferenças significativas, quando comparada com a concentração obtida pelos demais procedimentos de decomposição por via úmida utilizados neste trabalho. Deste modo, é possível afirmar que os analitos estão presentes na solução, e não estão ligados diretamente à sílica que compõe os resíduos.

4.4. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas a média pressão

O procedimento para decomposição da amostra por via úmida em forno de micro-ondas operado a média pressão está descrito na seção Materiais e Métodos, item 3.5.1.

Similarmente ao resultado apresentados pela decomposição por via úmida utilizando o forno de micro-ondas operado a alta pressão, a decomposição com o forno de micro-ondas operado a média pressão empregando apenas HNO_3 resultou em uma solução contendo uma pequena quantidade de sólidos não dissolvidos, conforme a Figura 17.

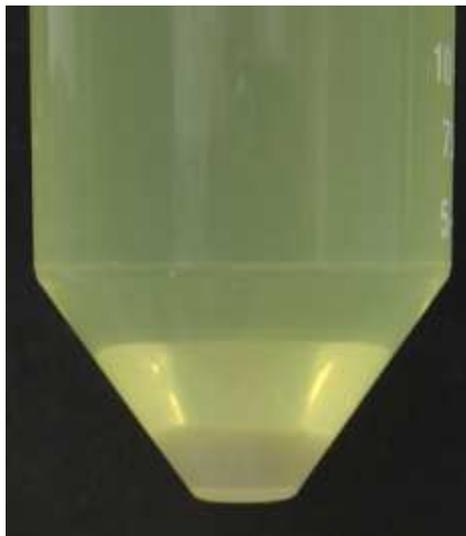


Figura 17. Resíduo da decomposição de 0,3 g de amostra por via úmida empregando 8 mL de HNO_3 .

Devido ao formato e maior volume do frasco de TFM empregado (100 mL) foi possível a decomposição de uma maior quantidade de amostra, neste caso, 0,3 g. Quantidades de amostra acima de 0,3 g resultaram na presença de resíduos não decompostos da amostra, de modo que a massa utilizada para decomposição em forno de micro-ondas a média pressão foi de 0,3 g.

Uma vez que os frascos do forno de micro-ondas operado a média pressão são compostos por TFM, é possível a utilização de HF para a decomposição da amostra. O uso de 0,5 mL de HF, em adição a 7,5 mL de HNO_3 foi suficiente para a decomposição de até 0,25 g de amostra.



Figura 18. Solução resultante da decomposição de 0,25 g de amostra por via úmida empregando 7,5 mL de HNO_3 e 0,5 mL de HF.

A ausência de resíduos esbranquiçados na solução resultante da decomposição empregando HNO_3 e HF, conforme visto na Figura 18, demonstra que tais resíduos provavelmente são compostos por sílica.

A decomposição de massas superiores a esta, utilizando 0,5 mL de ácido fluorídrico, resultou na presença de resíduos esbranquiçados, semelhantes aos demonstrados nas Figuras 16 e 17, exibidas acima. Não foram utilizados volumes maiores de ácido fluorídrico para decomposição de uma quantidade superior de amostra de modo a evitar problemas no sistema de nebulização do equipamento utilizado.

4.5. Decomposição por via seca

Nesta seção serão avaliados os diferentes procedimentos para decomposição da amostra por via seca, utilizando forno tipo mufla. Uma vez que o procedimento seguindo a norma ASTM foi considerado inadequado, foi executado um procedimento alternativo para decomposição da amostra por via seca.

4.5.1. Decomposição em forno tipo mufla segundo a norma ASTM

A solução resultante após a decomposição por via seca segundo a norma ASTM, descrito na seção Materiais e Métodos, item 3.5.3, exibiu uma grande quantidade de amostra não decomposta, fato demonstrado pela cor dos resíduos presentes, conforme a Figura 19.

Deste modo, esta solução não teve seus analitos determinados, uma vez que sua introdução no instrumento ICP OES poderia danificar o equipamento.

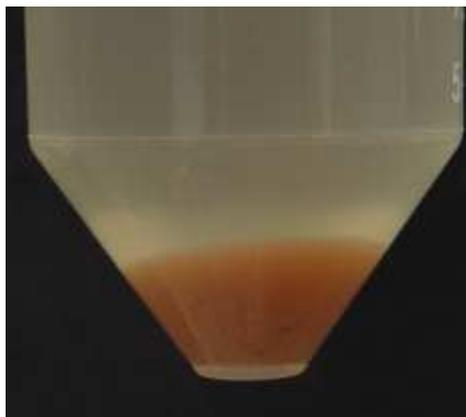


Figura 19. Resíduo da decomposição de 1 g de amostra por via seca empregando o procedimento recomendado pela norma ASTM.

4.5.2. Decomposição em forno tipo mufla utilizando procedimento alternativo

Devido à impossibilidade da análise da solução obtida utilizando a norma ASTM D 4004-06, a amostra foi decomposta empregando um procedimento alternativo, similar ao recomendado pela norma, com o uso de HF e HNO₃ para a dissolução das cinzas resultantes. Esta combinação de ácidos foi escolhida devido ao fato que esta mistura resultou em uma solução límpida após a decomposição por via úmida assistida por micro-ondas.

Os resíduos presentes, demonstrados na Figura 20, tiveram aparência similar àqueles observados após a decomposição assistida por micro-ondas utilizando apenas HNO₃, embora os resultados das determinações tenham sido inferiores quando comparados com aqueles obtidos após a decomposição utilizando HNO₃.



Figura 20. Resíduo da decomposição de 1 g de amostra por via seca empregando o procedimento alternativo com HNO₃ e HF.

4.6. Determinação dos analitos em amostra de elastômero

As soluções resultantes dos diferentes procedimentos de decomposição da amostra tiveram os analitos em solução determinados por ICP OES. As concentrações determinadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações de Ca, Fe e Na em amostra de elastômero por diferentes procedimentos de decomposição ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n \geq 3$)

Elemento	Mufla ^a	AP ^b	MP HF ^c	MP HNO ₃ ^d	Combustão ^e
Ca	34771 ± 2015	51755 ± 2850	52424 ± 3556	50156 ± 2399	20895 ± 6505
Fe	1471 ± 119	2771 ± 101	2986 ± 132	2875 ± 155	1194 ± 71
Na	512 ± 37	564 ± 19	595 ± 56	596 ± 24	579 ± 298

^a: procedimento alternativo em forno tipo mufla

^b: decomposição a alta pressão utilizando HNO₃

^c: decomposição a média pressão utilizando HNO₃ e HF

^d: decomposição a média pressão utilizando HNO₃

^e: combustão iniciada por micro-ondas

As diferenças entre as concentrações para ambas as decomposições por via úmida em forno operado a média pressão, assim como a decomposição por via úmida em forno operado a alta pressão foram consideradas não significativas ($P > 0,05$) em um intervalo de confiança de 95% (ANOVA, Instat[®])

Os valores dos desvios-padrão relativos (RSD) encontrados foram inferiores a 10%, com exceção dos valores obtidos para as determinações da combustão iniciada por micro-ondas, cujos valores de RSD variaram de 6 a 62%.

Os resultados foram similares para as técnicas de decomposição via úmida. Já para a decomposição por via seca utilizando ambos os procedimentos, os valores encontrados foram ligeiramente inferiores aos obtidos com as técnicas de decomposição por via úmida.

Em relação à combustão, os valores obtidos durante a determinação dos analitos foram inferiores aos fornecidos pelos outros procedimentos de decomposição. Os procedimentos alternativos propostos empregando a combustão, como, por exemplo, a utilização da placa de vidro sinterizado e posterior decomposição por via úmida, forneceram valores similares aos encontrados com a decomposição utilizando a combustão iniciada por micro-

ondas, ou seja, inferiores aos obtidos com as outras técnicas de decomposição por via úmida.

Finalmente, pode-se destacar que os valores encontrados utilizando as técnicas de decomposição por via úmida encontram-se dentro dos percentuais descritos no rótulo do produto.

5. CONCLUSÃO

Os procedimentos utilizados, em sua maioria, exibiram resultados similares, sendo que a decomposição utilizando HNO_3 e HF forneceu os valores considerados mais adequados para a determinação de cálcio, ferro e sódio, além da ausência de resíduos sólidos em solução, ao contrário dos outros procedimentos.

O uso de ácido nítrico para as decomposições por via úmida, embora tenha fornecido resultados sem diferença significativa entre si, quando comparados com aqueles obtidos utilizando ácido fluorídrico, apresentou certa quantidade de resíduos de coloração esbranquiçada, provavelmente compostos por sílica, após os procedimentos de decomposição. Deste modo, estes procedimentos podem não ser adequados para a determinação de analitos em instrumentos que apresentem uma menor tolerância à presença de sólidos, como por exemplo, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A decomposição por via seca em forno tipo mufla, segundo a norma ASTM D 4004-06, apresentou resultados insatisfatórios, devido à presença de resíduos de coloração escura, semelhante à amostra, indicando a decomposição incompleta da matéria orgânica presente. O procedimento alternativo proposto apresentou resíduos de coloração branca, de acordo com aquele obtido através das decomposições utilizando fornos de micro-ondas, mas as determinações dos analitos demonstraram valores abaixo dos obtidos com as outras técnicas.

A combustão iniciada por micro-ondas apresentou resultados menores quando comparados com aqueles obtidos por via úmida utilizando HNO_3 e HF. As diferentes propostas para a recuperação e posterior decomposição dos resíduos da combustão também exibiram resultados insatisfatórios. A decomposição por via úmida dos resíduos obtidos durante a combustão não alterou a aparência escura dos resíduos, demonstrando ser inadequada no processo de decomposição destes.

Deste modo, a decomposição por via úmida utilizando forno de micro-ondas operado a média pressão com o emprego de HNO_3 e HF mostrou-se adequada para o preparo de amostras de elastômeros que utilizem sílica amorfa como aditivo. Deve-se destacar que, para a utilização de HF, não foi necessária a alteração do programa de aquecimento escolhido. Entre as outras vantagens, além da segurança oferecida pelo sistema, o uso de pequena quantidade de reagentes, uma vez que o sistema opera a uma pressão elevada, aumentando a eficiência da decomposição, além da menor possibilidade de contaminação das soluções.

A determinação de aditivos por ICP OES mostrou-se adequada, uma vez que permitiu a determinação de vários elementos rapidamente, quando comparada com técnicas mono-elementares, com a vantagem adicional de oferecer uma ampla faixa de trabalho para a quantificação dos analitos.

A quantificação de aditivos em amostra de polímero através do método de decomposição recomendado neste trabalho foi considerada eficiente, uma vez que analitos presentes em variáveis concentrações foram determinados sem que fossem encontradas grandes dificuldades. Este tipo de análise é importante, uma vez que a presença de aditivos em concentrações acima ou abaixo das faixas de teores recomendados pode afetar negativamente as propriedades finais dos polímeros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SPASSKY, N.; SEPULCHRE, M.; SIGWALT, P.; Polymers Containing Sulfur in the Main Chain; in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 2nd ed., Marcel Dekker: New York, 1992, pp. 991-1016.
2. LOWE, G. B.; The cure chemistry of polysulfides, *Int. J. Adhes. Adhes.* 17 (1997) 345-348.
3. HANDLEY, J.; BURROWS, D.; Dermatitis from hexavalent chromate in the accelerator of an epoxy sealant (PR1422) used in the aircraft industry, *Cont. Derm.* 30 (1993) 193-195.
4. TARVAINEN, K.; KANERVA, L.; Airborne occupational allergic contact dermatitis from triglycidyl-p-aminophenol and tetraglycidyl-4,4'-methylene dianiline in preimpregnated epoxy products in the aircraft industry, *J. Environ. Med.* 1 (1999) 3-17.
5. JOHNSON, C. H.; VANTASSELL, V. J.; Acute barium poisoning with respiratory failure and rhabdomyolysis, *Ann. Emerg. Med.* 20 (1991) 1138-1142.
6. NIELSEN, S. P.; The biological role of strontium, *Bone* 35 (2004) 583-588.
7. BAHLMANN, H.; LINDWALL, R.; PERSSON, H.; Acute barium nitrate intoxication treated by hemodialysis, *Acta Anaesthesiol. Scand.* 49 (2005) 110-112.
8. KRANTZ, A.; DOREVITCH, S.; Metal exposure and common chronic diseases: a guide for the clinician, *Dis. Mon.* 50 (2004) 215-262.

9. BRONNER, F.; Principles of Bone Biology, Academy Press: San Diego, 2008, pp. 365-366.
10. KRUG, F. J.; SANTOS Jr., D.; in: KRUG, F. J. (Ed.); Métodos de Preparo de Amostras, Piracicaba, 2008, pp. 13-58.
11. LAMBLE, K. J.; HILL, S. J.; Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.
12. 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, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
13. MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
14. FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G.; Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
15. PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L. KNAPP, G. FLORES, E. M. M.; Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.
16. Annual Book of ASTM Standards, Standard test methods for rubber - determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis, ASTM D 4004-06, 2006.

17. BILLMEYER Jr., F. W.; Textbook of Polymer Science, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 1984, pp. 407-435.
18. SCHERRER, M. J.; VIETTI, D. E.; FIORILLO, A. R.; Polysulfides; in: SALAMONE, J. C. (Ed.); Concise Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press: New York, 1999, pp. 1309-1312.
19. SPASSKY, N.; SEPULCHRE, M.; SIGWALT, P.; Polymers Containing Sulfur in the Main Chain; in: KRICHELDORF, H. R.; Handbook of Polymer Synthesis, 2nd ed., Marcel Dekker: New York, 1992, pp. 1017-1076.
20. PETRIE, E. M.; Handbook of Adhesives and Sealants, 2nd ed., McGraw-Hill: New York, 2007, pp. 561-582.
21. JANKOWSKI, K.; JERZAK, A.; SERNICKA-POLUCHOWICZ, A.; SYNORADZKI, L.; Multielement determination of major elements in polymer additives by microwave induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion, *Anal. Chim. Acta* 440 (2001) 215-221.
22. CROMPTON, T. R.; Determination of Additives in Polymers and Rubbers, Rapra Technology: Shawbury, 2007, pp. 337-390.
23. DIEMER, J.; HEUMANN, K. G.; Development of an ICP-IDMS method for accurate routine analyses of toxic heavy metals in polyolefins and comparison with results by TI-IDMS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.
24. FOSTER, G. N.; WASSERMAN, S. H.; YACKA, D. J.; Oxidation behavior and stabilization of metallocene and other polyolefins, *Angew. Makromol. Chem.* 252 (1997) 11-32.

25. CARPENTER, D.; in: SALAMONE, J. C. (Ed.); *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press: New York, 1996, pp. 6844-6862.
26. VIETTI, D.; Polysulfides; in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: New York, 2005, pp. 732-744.
27. LOADMAN, M. J. R.; *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, 4th ed., Kluwer Academic Publishers: London, 1998, pp. 1-24.
28. CROMPTON, T. R.; *Characterisation of Polymers*, Vol. 1, Smithers Rapra Technology: Shawbury, 2008, pp. 3-32.
29. QUEVAUVILLER, P.; Certified reference materials for the quality control of inorganic analyses of manufactured products (glass, polymers, paint coatings), *Trends Anal. Chem.* 20 (2001) 446-456.
30. BORM, W. V.; LAMBERTY, A.; QUEVAUVILLER, P.; Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study, *Fresenius J. Anal. Chem.* 365 (1999) 361-363.
31. LAMBERTY, A.; BORM, W. V.; QUEVAUVILLER, P.; Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 811-818.
32. RITTER, A.; MICHEL, E.; SCHMID, M.; AFFOLTER, S.; Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices, *Polym. Test.* 23 (2004) 467-474.

33. ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.
34. ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R.; Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1475-1477.
35. KNAPP, G.; Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochim. Acta* (1991) 445-455.
36. KINGSTON, H. M.; Walter, P. J.; The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental Analysis; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH: New York, 2006, pp. 33-78.
37. MADEJ, K.; Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 436-446.
38. LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L.; Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going?, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 90-98.
39. MONTASER, A.; McLEAN, J. A.; LIU, H.; An Introduction to ICP Spectrometries for Elemental Analysis; in: MONTASER, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH: New York, 2006, pp. 2-32.
40. BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, Chapman and Hall: London, 1985, pp. 1-24.

41. BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; Flame and Combustion, Chapman and Hall: London, 1985, pp. 163-183.
42. HOENIG, M.; Dry Ashing; in: MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; (Eds.), Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier: Amsterdam, 2003, pp. 235-254.
43. HOENIG, M.; BAETEN, H.; VANHENTENRIJK, S.; VASSILEVA, E.; QUEVAUVILLER, Ph.; Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods, *Anal. Chim. Acta.* 358 (1998) 85-94.
44. MAGALHÃES, C. E. C.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; Decomposição de materiais orgânicos por combustão; in: F. J. KRUG (Ed.); Métodos de Preparo de Amostras, Piracicaba, 2008, pp. 157-168.
45. Milestone, PYRO Ashing Systems, www.milestonesci.com, acessado em 10/11/2009.
46. LI, D.-M.; ZHANG, L.-X.; WANG, X.-H.; LIU, L.-B.; Ashing and microwave digestion of aerosol samples with a polypropylene fibrous filter matrix, *Anal. Chim. Acta* 482 (2003) 129-135.
47. GLEIT, C. E.; HOLLAND, W. D.; Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1454-1457.
48. RAPTIS, S. E.; KNAPP, G.; SCHALK, A.P.; Novel method for the decomposition of organic and biological materials in an oxygen plasma excited at high frequency for elemental analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.

49. GILLAIN, G.; Studies of pretreatments in the determination of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi in suspended particulate matter and plankton by differential-pulse anodic-stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode, *Talanta* 29 (1982) 651-654.
50. HILL, A. D.; PATTERSON, K. Y.; VEILLON, C.; MORRIS, E. R.; Digestion of biological materials for mineral analysis using a combination of wet and dry ashing, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342.
51. WICKBOLD, R.; Neue Schnellmethode zur Halogenbestimmung in Organischen Substanzen, *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.
52. ERBER, D.; QUICK, L.; ROTH, J. CAMMANN, K.; Investigation of sample decomposition for the trace determination of arsenic, antimony and selenium in organic and inorganic materials using the Wickbold combustion method, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 420-425.
53. ERBER, D.; ROTH, J.; CAMMANN, K.; Investigation of the functionality of different burner types used for the Wickbold decomposition method, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590.
54. Mercury Analysis Working Party of BITC; Standardization of methods for the determination of traces of mercury : Part II. Determination of total mercury in materials containing organic matter, *Anal. Chim. Acta* 84 (1976) 231-257.
55. ROWE, R. D.; Wickbold Combustion and Spectrophotometric Analysis Procedure for Trace Amounts of Organic Chlorine in Viscous Polybutene Polymers, *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.
56. HEMPEL, W. Z.; Über die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien im Calorimeter, *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394.

57. MACDONALD, A. M. G., The oxygen flask method; in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, John Wiley & Sons: New York, 1965, pp. 75-116.
58. BUSMAN, L. M.; DICK, R. P; TABATABAI, M. A.; Determination of total sulfur and chlorine in plant materials by ion chromatography, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1983), 1167-1170.
59. BURROUGHS, J. E.; KATOR, W. G.; ATTIA, A. I.; Micro method for determining silicon in organosilicon compounds by a modified oxygen flask method, *Anal. Chem.* 40 (1968) 657-658.
60. LIGHT, T. S.; MANNION, R. F.; Microdetermination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration using a fluoride electrode, *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.
61. HASSAN, H. N. A.; HASSOUNA, M. E. M.; GAWARGIOUS, Y. A.; Spectrophotometric microdetermination of bismuth in organic compounds after oxygen-flask combustion, *Talanta* 35 (1988) 311-313.
62. DOBBS, H. E.; Determination of Carbon-14 in Halogenic Compounds by an Oxygen Flask Method, *Anal. Chem.* 36 (1964) 687-689.
63. MACDONALD, A. M. G.; The oxygen flask method; in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1st ed., John Wiley & Sons: New York, 1965, pp. 75-116.
64. HASLAM, J.; HAMILTON, J. B.; SQUIRRELL, D. C. M.; Application of the oxygen flask combustion method to the determination of chlorine in polymers, plasticisers and organic compounds, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100.

65. RECHENBERG, W.; BACHMANN, G.; Decomposition of Materials for Trace Analysis in the Cement Industry; in: STOEPLER (Ed.), Sampling and Sample Preparation, Springer-Verlag: Berlin, 1997, pp. 183-198.
66. BOCK, R.; A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company: London, 1979, pp. 122-189.
67. SOUZA, G. B.; CARRILHO, E. N. V. M.; OLIVEIRA, C. V.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J.A.; Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* (2002) 2195-2201.
68. NADKARNI R. A.; POND, D. M.; Application of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* (1983) 261-266.
69. KNAPP, G.; MAICHIN, B.; FECHER, P.; HASSE, S.; SCHRAMEL, P.; Iodine determination in biological materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1998) 508-513.
70. KNAPP, G.; RAPTIS, S. E.; KAISER, G.; TÖLG, G.; SCHRAMEL, P.; SCHREIBER, B.; A partially mechanized system for the combustion of organic samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace elements, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.
71. SULCEK, Z.; POVONDRA, P.; Methods of Decomposition in Inorganic Analysis, CRC Press: Boca Raton, 1989, pp. 278-279.
72. TÖLG, G.; HAN, H.; KAISER, G.; Decomposition of biological materials, rocks, and soils in pure oxygen under dynamic conditions for the determination of selenium at trace levels, *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 9-21.

-
73. BARIN, J. S.; *Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2003.
74. Anton Paar GmbH, www.anton-paar.com, acessado em 10/11/2009.
75. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
76. MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
77. FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G.; Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
78. PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L. KNAPP, G. FLORES, E. M. M.; Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 554-558.

79. MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1065-1071.
80. Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000[®] Microwave Sample Preparation System, Software version v1.27-Synt*, Graz, Áustria 2003.
81. Milestone, *Application Notes for Digestion*, DG-PL-03, Sorisole, Itália 2004.
82. MESKO, M. F.; *Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2004.
83. Anton Paar GmbH, *Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Instruction Manual*, Graz, Áustria, 2003.
84. MORAES, D. P.; *Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2006.
85. MESKO, M. F.; *Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2008.
86. BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G.; Trends in Sample Preparation using Combustion Techniques, in: ARRUDA, M. A. Z.; (Ed.), *Trends in Sample Preparation*, Nova Science: New York, 2007, pp. 53-82.

-
87. RANZ, A.; MAIER, E.; TRAMPITSCH, C.; LANKMAYR, E.; Microwave-assisted extraction of decabromodiphenylether from polymers, *Talanta* 76 (2008) 102-106.