



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM POLI-IMIDA DE  
ALTA PUREZA POR AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE  
GRAFITE**

---

**Rafael Francisco dos Santos**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2015**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM POLI-IMIDA DE  
ALTA PUREZA POR AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE  
GRAFITE**

---

**por**

**Rafael Francisco dos Santos**

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

Santa Maria, RS, Brasil

2015  
Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM POLI-IMIDA DE ALTA  
PUREZA POR AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

Elaborada por

**Rafael Francisco dos Santos**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes – (UFRGS)

---

Prof. Dr. Edson Irineu Müller – (UFSM)

## **Declaração**

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

Rafael Francisco dos Santos

## AGRADECIMENTOS

---

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)**, a **Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, a **Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** por tornarem possível a execução desse trabalho.

Ao **Prof. Dr. Érico M. M. Flores**, pela orientação neste trabalho, pela amizade e pelo exemplo de dedicação profissional.

Ao **Prof. Dr. Fábio A. Duarte** e **Prof. Dr. Rodrigo C. Bolzan** pela co-orientação, ensinamentos e amizade.

Ao **Prof. Dr. Diogo P. de Moraes** e ao **Prof. Dr. Edson I. Müller**, pelas contribuições como membros da banca de defesa.

Aos **Profs. Dr. Cezar A. Bizzi, Paola de A. Mello, Neri G. Paniz e Valderi Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

A **Sandra M. da Cruz**, pelos ensinamentos, amor e apoio incondicional.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA**, pelo convívio, amizade e colaboração.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pela disposição.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<i>viii</i>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<i>xvi</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....</b>	<i>xviii</i>
<b>RESUMO.....</b>	<i>xx</i>
<b>ABSTRACT.....</b>	<i>xxi</i>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Materiais poliméricos.....	4
2.2 Análise elementar em polímeros.....	6
2.3 Amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....	8
2.4 Influência da homogeneidade das amostras nas determinações por SS-GF AAS.....	10
2.5 Influência da massa de amostra nas determinações por SS-GF AAS.....	11
2.6 Uso de modificadores químicos em GF AAS.....	13
<b>3 Materiais e Métodos.....</b>	<b>17</b>
3.1 Instrumentação e condições operacionais.....	17
3.2 Reagentes e soluções.....	19
3.3 Limpeza e descontaminação dos materiais utilizados.....	20
3.4 Amostras.....	21
3.5 Decomposição por via seca em forno tipo mufla.....	23
3.6 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	23
3.7 Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema SRC.....	25

3.8	Determinação do teor de carbono dissolvido em solução, após a etapa de preparo de amostra.....	27
3.9	Aquisição do espectro de infravermelho da amostra e dos resíduos obtidos após a etapa de pirólise por SS-GF AAS.....	27
3.10	Avaliação da perda de massa de poli-imida em diferentes temperaturas de pirólise.....	28
3.11	Avaliação da influência de diferentes massas de amostra na determinação da concentração por SS-GF AAS.....	28
3.12	Determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni por SS-GF AAS.....	28
3.13	Avaliação dos resultados.....	30
<b>4</b>	<b>Apresentação e Discussão dos Resultados.....</b>	<b>32</b>
4.1	Decomposição via seca em mufla.....	32
4.2	Decomposição assistida por radiação micro-ondas por sistema SRC.....	34
4.3	Combustão iniciada por micro-ondas – MIC.....	37
4.3.1	Avaliação da solução absorvedora para o método de MIC.....	37
4.3.2	Avaliação do uso de NH <sub>4</sub> Cl para completa volatilização de cromo pelo método de MIC.....	38
4.4	Avaliação da perda de massa de poli-imida em diferentes temperaturas de pirólise e posterior caracterização por infravermelho dos resíduos.....	40
4.5	Otimização da SS-GF AAS para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida.....	45
4.6	Curvas de pirólise e atomização para cromo.....	45
4.6.1	Avaliação da faixa linear de calibração para cromo.....	47
4.6.2	Avaliação do efeito de massa de amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de cromo por SS-GF AAS.....	49

4.6.3	Avaliação da faixa linear de calibração para Cromo com sensibilidade reduzida do espectrômetro.....	50
4.6.4	Avaliação do efeito da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cromo com redução de sensibilidade do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.....	53
4.6.5	Aplicação da SS-GF AAS para determinação de cromo em amostra de poli-imida PMDA-ODA.....	55
4.7	Curva de pirólise e atomização para cobre.....	56
4.7.1	Avaliação da faixa linear de calibração para cobre sem modificador químico.....	60
4.7.2	Avaliação do efeito da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cobre por SS-GF AAS sem modificador químico.....	61
4.7.3	Avaliação da curva de adição para determinação de cobre em amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI).....	63
4.7.4	Aplicação da SS-GF AAS para determinação de cobre em amostra de poli-imida PMDA-ODA.....	65
4.8	Curva de pirólise e atomização para manganês.....	66
4.8.1	Avaliação da faixa linear de calibração para manganês na presença de Pd como modificador químico.....	68
4.8.2	Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de manganês por SS-GF AAS na presença de Pd como modificador químico.....	70
4.8.3	Aplicação da SS-GF AAS para determinação de manganês em amostra de poli-imida PMDA-ODA.....	72
4.9	Curva de pirólise e atomização para sódio.....	73
4.9.1	Investigação das possíveis fontes de contaminação para sódio.....	76
4.9.2	Avaliação da faixa linear de calibração para sódio.....	77
4.9.3	Avaliação da influência da massa da amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de sódio por SS-GF AAS.....	80
4.9.4	Avaliação da curva de adição de amostra para determinação de sódio.....	82
4.9.5	Aplicação da SS-GF AAS para determinação de sódio em amostra de poli-imida PMDA-ODA.....	84
4.10	Curva de pirólise e atomização para níquel.....	85
4.10.1	Avaliação da faixa linear de calibração para níquel.....	87



4.10.2	Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de níquel por SS-GF AAS.....	90
4.10.3	Aplicação da SS-GF AAS para determinação de Ni em amostra de poli-imida PMDA-ODA.....	92
4.11	Avaliação e discussão dos resultados obtidos por SS-GF AAS	93
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b>	Reação entre um dianidrido e uma diamina, formando do poli (ácido âmico).....	5
<b>Figura 2</b>	Conversão térmica do poli (ácido âmico) em poli-imida.....	5
<b>Figura 3</b>	Influência da massa de amostra na determinação da concentração elementar por SS-GF AAS. (Adaptado de Belarra et al.).....	11
<b>Figura 4</b>	A) Sistema manual de introdução de amostra; B) tubo e plataforma de grafite pirolítico.....	17
<b>Figura 5</b>	Monômero da poli-imida BTDA-TDI/MDI.....	22
<b>Figura 6</b>	Monômero da poli-imida PMDA-ODA.....	22
<b>Figura 7</b>	Procedimento realizado para a decomposição da amostra por MIC. A) Suporte de quartzo com amostra em formato de comprimido sobre o papel filtro umedecido com $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; B) inserção do suporte de quartzo dentro do frasco de quartzo contendo solução absorvedora; C) fixação do frasco de quartzo no rotor; D) pressurização do frasco com $\text{O}_{2(g)}$ ; E) introdução do rotor com a capa de proteção na cavidade do forno de micro-ondas.....	25
<b>Figura 8</b>	Procedimento realizado para as decomposições da amostra de poli-imida por SRC. A) Frascos presos ao rotor com amostra e 6 mL de $\text{HNO}_3$ utilizada para digestão; B) introdução do rotor na cavidade do forno, pressurização do sistema a 40 bar com Ar e aquecimento com radiação micro-ondas; C) abertura do sistema após a decomposição da amostra e despressurização do sistema	26
<b>Figura 9</b>	Decomposição da amostra de poli-imida por via seca em forno tipo mufla durante 30 min a 450 °C. A) resíduo da amostra de poli-imida após o período de decomposição. B) Resíduo insolúvel em $\text{HNO}_3$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ .....	33

<b>Figura 10</b>	Concentração de carbono residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos digeridos por SRC. Massa de amostra entre 250 e 750 mg decomposta com 6 mL $\text{HNO}_3$ , durante 15 min a 250 °C; massa de amostra de 750* mg decomposta com 6 mL $\text{HNO}_3$ + 2 mL $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante 15 min a 250 °C; massa de amostra de 750** mg decomposta com 6 mL $\text{HNO}_3$ + 2 mL $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante 30 min a 250 °C.....	35
<b>Figura 11</b>	Perda de massa da poli-imida após a etapa de pirólise. ● Amostra; ▲ Amostra com 5 $\mu\text{g}$ de Pd.....	40
<b>Figura 12</b>	Aspecto da amostra <i>in natura</i> e dos resíduos gerados após a pirólise de 5 mg de amostra durante 40 s sob atmosfera de gás argônio.....	41
<b>Figura 13</b>	Grupamentos característicos da molécula de poli-imida BTDA-TDI/MDI identificados no espectro IV da amostra <i>in natura</i> .....	42
<b>Figura 14</b>	Espectros de infravermelhos dos resíduos da amostra após aquecimento.....	43
<b>Figura 15</b>	Curvas de pirólise e atomização para cromo: ● amostra ( $1,05 \pm 0,17$ mg); ▲ solução de referência (alíquota contendo 1000 pg de cromo em $\text{HNO}_3$ 5% v/v). Os valores de absorvância integrada para poli-imida foram normalizados para 1 mg de amostra.....	47
<b>Figura 16</b>	Avaliação da faixa linear de calibração para cromo. LD = 7,0 $\text{ng g}^{-1}$ , $m_0$ da faixa linear = $8,08 \pm 1,36$ pg. Condição utilizada: $T_p = 1400$ °C e $T_a = 2500$ °C, <i>2-field dynamic</i> = 0,8 T.....	48
<b>Figura 17</b>	Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cromo em poli-imida. A linha tracejada representa o valor de referência ( $3,78 \pm 0,10$ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES.....	50

- Figura 18** Avaliação da faixa linear de calibração para cromo com sensibilidade reduzida. LD = 14,24 ng g<sup>-1</sup>, m0 da faixa linear = 250 ± 22 pg. Condição utilizada: T<sub>p</sub> = 1400 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C, 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)..... 51
- Figura 19** Perfil dos sinais de Cr. A) Solução de referência: 10 ng; absorvância integrada: 0,1586 s; 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T). B) Massa de amostra: 3,043 mg; absorvância integrada: 0,2106 s; — Sinal analítico para Cr, — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: T<sub>p</sub> = 1400 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C, 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)..... 52
- Figura 20** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cromo em poli-imida com sensibilidade reduzida do espectrômetro. A linha tracejada representa o valor de referência (3,78 ± 0,10 µg g<sup>-1</sup>) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra..... 53
- Figura 21** Perfil do sinal de Cr para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 2,923 mg; absorvância integrada: 0,2023 s. — Sinal analítico para Cr, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: T<sub>p</sub> = 1400 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C, 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)..... 55
- Figura 22** Curvas de pirólise e atomização para cobre: ● poli-imida; ● solução aquosa (alíquota contendo 1000 pg de cobre, em HNO<sub>3</sub> 5 % v/v); ● poli-imida + 5 µg Pd; ● solução aquosa + 5 µg Pd (alíquota contendo 1000 pg de cobre + 5 µg de Pd, em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorvância para amostra foram normalizados para 5 mg de amostra..... 56

- Figura 23** Perfil dos sinais de Cu para amostra e solução de referência sem modificador químico. A) Solução de referência: 1000 pg; absorvância integrada: 0,4856 s. B) Massa de amostra: 4,365 mg; absorvância integrada: 0,1873 s. — Sinal analítico para Cu, — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2-field (0,8 T)..... 58
- Figura 24** Perfil dos sinais de Cu com 5  $\mu\text{g}$  de Pd.. A) Solução de referência (1000 pg); B) Amostra (4,465 mg). — Sinal analítico para Cu, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2300\text{ }^\circ\text{C}$ , 2-field (0,8 T) ..... 59
- Figura 25** Avaliação da faixa linear de calibração para cobre. LD = 0,76 ng  $\text{g}^{-1}$ ,  $m_0$  da faixa linear =  $7,9 \pm 0,61$  pg. Condição utilizada:  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2-field (0,8 T)..... 61
- Figura 26** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cobre em poli-imida sem modificador químico por SS-GF AAS. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra..... 62
- Figura 27** Curvas de adição para cobre. Os símbolos ■, ▲, ● representam as curvas de adição de analito (curvas 1, 2 e 3 respectivamente). Massa de amostra =  $8,02 \pm 0,05$  mg, massa de cobre adicionado = entre 250 e 6000 pg,  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 2200\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 64
- Figura 28** Perfil do sinal de Cu para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 1,633 mg; absorvância integrada: 0,09732 s. — Sinal analítico para Cu, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2200\text{ }^\circ\text{C}$ , H = 0,8 T..... 65

- Figura 29** Curvas de pirólise e atomização para manganês: ● poli-imida; ● solução aquosa (alíquota contendo 100 pg de cobre em HNO<sub>3</sub> 5% v/v); ● poli-imida + 5 µg de Pd (dissolvido em água); ● solução aquosa + 5 µg de Pd. Os valores de absorvância para a amostra foram normalizados para 1 mg de amostra..... 66
- Figura 30** Perfil dos sinais de Mn com 5 µg de Pd. A) Massa de amostra: 0,984 mg; absorvância integrada: 0,547 s B) Massa de Mn: 300 pg; absorvância integrada: 0,5407 s — Sinal analítico para Mn; — BG. 589,0 nm; 2 *field* (0,8 T). Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: T<sub>p</sub> = 900 °C e T<sub>a</sub> = 2300 °C, H = 0,8 T..... 68
- Figura 31** Avaliação da faixa linear de calibração para manganês na presença de Pd como modificador químico. LD = 5,68 ng g<sup>-1</sup>, m<sub>0</sub> da faixa linear = 2,47 ± 0,18 pg. Condição utilizada: T<sub>p</sub> = 1300 °C e T<sub>a</sub> = 2300 °C, H = 0,8 T..... 70
- Figura 32** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de manganês em poli-imida por SS-GF AAS. A linha tracejada representa o valor de referência (0,335 ± 0,001 µg g<sup>-1</sup>) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra..... 71
- Figura 33** Perfil do sinal de Mn para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 0,741mg; absorvância integrada: 0,1690 s — Sinal analítico para Mn, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos: T<sub>p</sub> = 1300 °C e T<sub>a</sub> = 2300 °C, H = 0,8 T..... 73
- Figura 34** Curvas de pirólise e atomização para sódio: ● amostra; ● solução referência normalizada para 600 pg (alíquota contendo 100 pg de sódio em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorvância integrada para poli-imida foram normalizados para 1 mg de amostra..... 75

- Figura 35** Perfil dos sinais de Na para amostra e solução de referência. A) massa de amostra: 0,463 mg; absorvância integrada: 0,2391 s. B) Massa de Mn: 800 pg; absorvância integrada: 0,3484 s. — Sinal analítico para Na; — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ , 3-field dynamic (0,6 - 0,8T)..... 76
- Figura 36** Curva de calibração para sódio. ● Representa a curva de calibração com a alta sensibilidade do equipamento (0,8 T);  $LD_{(0,8\ T)} = 4,98\text{ ng g}^{-1}$ ;  $m_0$  da faixa linear com alta sensibilidade =  $0,580 \pm 0,071\text{ pg}$ . ▲ Representa a curva de calibração com sensibilidade reduzida do equipamento (0,6 T);  $LD_{(0,6\ T)} = 9,76\text{ ng g}^{-1}$ ;  $m_0$  da faixa linear com sensibilidade reduzida =  $9,77 \pm 0,55\text{ pg}$ . Condição utilizada para obtenção das curvas de calibração:  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 79
- Figura 37** Perfil do sinal analítico de Na para massa de amostra superior a 5,6 mg; Massa de amostra: 5,544 mg; absorvância integrada: 0,8793 s; H: 0,6 T. — Sinal analítico para Na; — BG. 589,0 nm; 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)..... 80
- Figura 38** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de sódio em poli-imida. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra..... 81
- Figura 39** Curvas de adição para sódio, sendo que os símbolos ■, ▲, ● Representam as curvas de adição de analito (curvas 1, 2 e 3 respectivamente). Massa de amostra =  $0,733 \pm 0,02\text{ mg}$ , massa de sódio adicionado = entre 100 e 400 pg,  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 83
- Figura 40** Perfil do sinal de Na para amostra de poli-imida PMDA-DA (0,331mg) — Sinal analítico para Na — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ , 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T)..... 84

- Figura 41** Curvas de pirólise e atomização para níquel: ● Amostra; ● Solução aquosa (alíquota contendo 1000 pg de Ni, em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorvância integrada para amostra foram normalizados para 1 mg..... 86
- Figura 42** Perfil dos sinais de Ni para amostra e solução aquosa. A) Massa de amostra: 0,901 mg; absorvância integrada: 0,4760 s. B) Massa de analito 0,5 ng; absorvância integrada: 0,1881 s. — Sinal analítico para Ni — BG. 232,0 nm; H: 0,8 T..... 87
- Figura 43** Perfil dos sinais de Ni para solução aquosa os quais não retornaram a linha base. A) Alta sensibilidade: massa de analito: 2 ng; absorvância integrada: 0,7827 s; H: 0,8 T. B) Sensibilidade reduzida: massa de analito: 38 ng; absorvância integrada: 1,194s; H: 0,6 T. — Sinal analítico para Ni — BG. 589,0 nm..... 88
- Figura 44** Avaliação da faixa linear de calibração para níquel com o corretor de fundo por efeito Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T). ● Representa a curva de calibração com a alta sensibilidade do equipamento (0,8 T); LD = 0,122 ng g<sup>-1</sup> e m0 da faixa linear com alta sensibilidade = 11,65 ± 0,01 pg. ○ Representa a curva de calibração com sensibilidade reduzida do equipamento (0,6 T). LD = 1,19 ng g<sup>-1</sup> e m0 da faixa linear com a sensibilidade reduzida = 120 ± 5 pg. Condição utilizada para as curvas de calibração: T<sub>p</sub> = 1100 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C..... 89
- Figura 45** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de níquel em poli-imida. A linha tracejada representa o valor de referência (1,76 ± 0,16 µg g<sup>-1</sup>) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra..... 90



**Figura 46** Perfil do sinal de Ni para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 0,2003 mg; absorvância integrada: 0,1026s. — Sinal analítico para Ni, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H = 0,6\text{ T}$ .....

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b>	Parâmetros instrumentais para a determinação de elementos traço em poli-imida por SS-GF AAS.....	18
<b>Tabela 2</b>	Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP-OES.....	19
<b>Tabela 3</b>	Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para decomposição por MIC da amostra de poli-imida.....	24
<b>Tabela 4</b>	Programas de aquecimento utilizados para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida por SS-GF AAS.....	29
<b>Tabela 5</b>	Concentração determinada de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostra de poli-imida por ICP-OES após decomposição por mufla a 600, 800 e 1000 °C.....	33
<b>Tabela 6</b>	Concentração determinada para Cr, Cu, Mn, Na e Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) por ICP-OES após decomposição de diferentes massas de poli-imida por SRC utilizando 6 mL de $\text{HNO}_3$ .....	36
<b>Tabela 7</b>	Resultados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida por ICP-OES após decomposição por MIC.....	38
<b>Tabela 8</b>	Avaliação do uso de $\text{NH}_4\text{Cl}$ como aditivo em poli-imida. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni por ICP-OES após decomposição por MIC.....	39
<b>Tabela 9</b>	Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para cromo em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.....	48
<b>Tabela 10</b>	Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cromo com sensibilidade reduzida (0,6 T).....	54
<b>Tabela 11</b>	Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para determinação de cobre em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.....	60
<b>Tabela 12</b>	Avaliação da concentração por intervalo de massa, na	62

	determinação de cobre em amostra de poli-imida, sem modificador químico.....	
<b>Tabela 13</b>	Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração para determinação de Mn em amostra de poli-imida por SS-GF AAS com Pd como modificador químico.....	69
<b>Tabela 14</b>	Avaliação da concentração por intervalo de massa, na determinação de manganês, em amostra de poli-imida, na presença de Pd, utilizado como modificador químico por SS-GF AAS.....	71
<b>Tabela 15</b>	Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para sódio em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.....	78
<b>Tabela 16</b>	Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida na determinação da concentração de sódio, dividida por intervalo de massa de amostra avaliado.....	81
<b>Tabela 17</b>	Avaliação da concentração por intervalo de massa, na determinação de níquel em amostra de poli-imida.....	91
<b>Tabela 18</b>	Faixas lineares de calibração, faixa de massa de amostra e massa característica obtido para Cr, Cu, Mn, Na e Ni.....	94
<b>Tabela 19</b>	Limites de quantificação obtidos por SS-GF AAS e por ICP-OES para os digeridos por mufla, SRC e MIC.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

- 1 **ATR**, reflexão total atenuada, do inglês *attenuated total reflectance*
- 2 **ANOVA**, análise de variância entre grupos, do inglês *analysis of variance*
- 3 **BTDA-TDI/MDI**, 3,3,4,4 benzofenonetetracarboxílico dianidrido - metilfenileno-diamina/metileno-diamina
- 4 **CRM**, materiais de referência certificados, do inglês *certified reference material*
- 5 **CMGA**, carbetos de elevada temperatura de fusão, do inglês *carbide-modified graphite tubes*
- 6 **ETV-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico, do inglês *electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry*
- 7 **HCl**, ácido clorídrico
- 8 **HNO<sub>3</sub>**, ácido nítrico
- 9 **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, peróxido de hidrogênio
- 10 **ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- 11 **ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- 12 **IUPAC**, união internacional de química pura e aplicada, do inglês *international union of pure and applied chemistry*
- 13 **IV**, espectroscopia de infravermelho
- 14 **LA-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por *laser*, do inglês *laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry*
- 15 **LD**, limite de detecção
- 16 **LQ**, limite de quantificação

- 17 **PGM**, metais do grupo da platina, do inglês *platinum group metals*
- 18 **PMDA**, poli(4,4-oxidifenileno-piromelitimida)
- 19 **m<sub>0</sub>**, massa característica
- 20 **MIC**, combustão iniciada por radiação micro-ondas, do inglês *microwave induced combustion*
- 21 **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**, nitrato de amônio
- 22 **NAA**, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
- 23 **RBS**, espectrometria de retroespalhamento de Rutherford, do inglês *Rutherford backscattering*
- 24 **RSD**, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
- 25 **SS-GF AAS**, amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *solid sampling - graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- 26 **SRC**, câmara única de reação, do inglês *single reaction chamber*
- 27 **STPF**, *stabilized temperature platform furnace*
- 28 **TXRF**, espectrometria de raios-X com reflexão total, do inglês *total reflection X-ray fluorescence*

As poli-imidas são amplamente empregadas na indústria para a fabricação de telas de cristal líquido, materiais dielétricos e, também, para aplicações aeroespaciais, dentre outros usos. Devido às diversas possibilidades de aplicação e à necessidade de um rígido controle de qualidade, o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para tal controle tornam-se importantes. Assim como para outros polímeros, a presença de impurezas elementares em níveis traço pode catalisar reações de auto-oxidação, levando à degradação e afetando diretamente as características do material polimérico. Neste sentido, este trabalho propõe um procedimento para análise direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS) para a determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida. Foram avaliadas as curvas de pirólise e atomização empregando o sistema SS-GF AAS para as amostras de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) e para as soluções de referência. A partir destas curvas, foram estabelecidas as temperaturas adequadas para o programa de aquecimento. A calibração foi feita empregando soluções de referência aquosas e, como corretor de fundo, foi utilizado o sistema baseado no efeito Zeeman. Para as curvas de calibração, foram obtidos coeficientes de correlação linear maiores que 0,99 e limites de quantificação da ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ . Para comparação dos resultados, a amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) foi decomposta por via seca em forno tipo mufla, combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e por digestão ácida em sistema com câmara única de reação (SRC). A determinação dos analitos foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados obtidos por SS-GF AAS foram comparados com aqueles obtidos por ICP-OES após a decomposição por mufla, SRC e MIC. Não houve diferença significativa para Cr, Mn e Ni entre os métodos de SRC, MIC e SS-GF AAS, enquanto que os resultados obtidos para os digeridos por mufla foram inferiores ao limite de quantificação (LQ). Para SRC e MIC, os resultados para Cu e Na foram inferiores ao LQ, impossibilitando a comparação com o procedimento proposto por SS-GF AAS.

## ABSTRACT

---

Polyimides are widely used in the industry for manufacture of crystal liquid displays, dielectric materials, and also for, aerospace applications, among others. Due to the several possibilities of application of polyimide, the quality control of this material is extremely important, making necessary the development of new methods for impurities determination. As well as for other polymers, the presence of trace amounts of metals may catalyze auto-oxidation reactions, affecting the characteristics of polymeric material. In this work it was proposed the use of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of Cr, Cu, Mn, Na and Ni in polyimide. Pyrolysis and atomization curves were optimized using polyimide sample (BTDA-TDI/MDI) as well as reference solution. After this evaluation, the heating program for each analyte was established. Aqueous reference solutions were used for instrument calibration. A background correction system based on Zeeman effect was used. The linearity of calibration curves was higher than 0.99 and limits of detection were about  $\text{ng g}^{-1}$ . For results comparison, polyimide (BTDA-TDI/MDI) was digested by dry ashing in a muffle furnace, microwave induced combustion (MIC) and by wet digestion using a single reaction chamber (SRC). Analytes determination in digests was performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Results obtained for SS-GF AAS were compared with those obtained by ICP-OES after digestion by muffle furnace, MIC and SRC. No significant difference was found for Cr, Mn and Ni when compared to SRC, MIC and SS-GF AAS, while using muffle furnace the results were lower than limit of quantification. For SRC and MIC methods, the concentration of Cu and Na was lower than limit of detection impairing the comparison with SS-GF AAS.

# 1 INTRODUÇÃO

---

Devido a sua elevada estabilidade térmica e química, as poli-imidas aromáticas têm um grande destaque dentre os polímeros, sendo utilizadas em diversas áreas como adesivos plásticos, material dielétrico, telas de cristal líquido, aplicações aeroespaciais, dentre outras aplicações.<sup>1-2</sup> Entretanto, a presença de metais em polímeros e em especial em poli-imidas pode ser responsável por catalisar reações de oxidação, levando à degradação e afetando diretamente as características do material polimérico.<sup>3-5</sup>

Apesar da necessidade de determinar a presença de impurezas metálicas em polímeros, poucos procedimentos foram encontrados na literatura para o controle de qualidade de poli-imidas. Em geral, as técnicas de determinação elementar, aplicadas de forma convencional, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) necessitam, normalmente, que as amostras estejam na forma de solução aquosa, sendo necessária uma etapa de preparo de amostra.<sup>4,6</sup> Os métodos de preparo de amostras encontrados na literatura para análise de polímeros apresentam algumas desvantagens como a dificuldade de decomposição, uso de grandes quantidades de ácidos concentrados e, em muitos casos, o emprego de sistemas fechados que operem em altas pressões, o que implica em maior custo e aumenta o tempo total das análises.<sup>4,7</sup>

---

<sup>1</sup>Liaw, D. J., *et al.* *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 907-974.

<sup>2</sup>Georgiev, A., *et al.* *Chemical and physical properties of polyimides*, Intech, 2012.

<sup>3</sup>Schnabel, W., *Polymer degradation* Hanser, 1981.

<sup>4</sup>Crompton, T. R., *Characterisation of polymers*, Smithers Rapra, 2008.

<sup>5</sup>Kumar, A. P., *et al.* *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 479-515.

<sup>6</sup>Crompton, T. R., *Determination of additives in polymers and rubbers*, Rapra Technology, 2007.

<sup>7</sup>Mitra, S., *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, Wiley - Interscience, 2003.



Além disto, a alta concentração de ácido nos digeridos não é adequada para algumas técnicas analíticas como ICP-OES e ICP-MS, sendo necessária uma etapa de diluição prévia a determinação. Porém, após a diluição, a concentração dos elementos pode ficar abaixo dos limites de detecção da técnica de determinação, inviabilizando a determinação de elementos em baixas concentrações.

Como alternativa às técnicas analíticas que necessitam de uma etapa prévia de decomposição, a análise direta possui características importantes como rapidez das análises, baixo risco de contaminação para a maioria dos analitos, baixos limites de detecção (na ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  ou menor), emprego de pequena quantidade de amostra e baixo consumo de reagentes.<sup>8</sup> Dentre as técnicas de análise direta para polímeros, pode-se destacar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico (ETV-ICP-MS),<sup>9</sup> espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser (LA-ICP-MS),<sup>10</sup> espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF),<sup>11</sup> análise por ativação neutrônica (NAA),<sup>12</sup> espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS),<sup>13</sup> e amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS).<sup>14-18</sup>

---

<sup>8</sup>Kurfürst, U., Springer Heidelberg, 1998.

<sup>9</sup>Vanhaecke, F., *et al. Analytical Communications* 36 (1999) 89-92.

<sup>10</sup>Wolf, R. E., Thomas, C., Bohlke, A., *Applied Surface Science* 127-129 (1998) 299-303.

<sup>11</sup>Lonardo, R. F., *et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 279-285.

<sup>12</sup>Sacher, E., *Ieee Transactions on Electrical Insulation* 18 (1983) 369-373.

<sup>13</sup>Jaskola, M., Korman, A., Stolarz, A. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 590 (2008) 176-180.

<sup>14</sup>Krivan, V., Koch, B., *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3148-3153.

<sup>15</sup>Mei, P., *et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry* 42 (2014) 1702-1705.

<sup>16</sup>Duarte, A. T., *et al. Analytical Methods* 5 (2013) 6941-6946.

<sup>17</sup>Resano, M., Briceno, J., Belarra, M. A., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 520-529.

<sup>18</sup>Rodrigues, L. F., *et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 324-331.

Dentre as técnicas citadas, a SS-GF AAS apresenta algumas vantagens como simplicidade, baixo custo instrumental relativo, e a possibilidade de determinação elementar em níveis de traços. Atualmente, devido aos baixos limites de detecção, a SS-GF AAS tem sido aplicada para a determinação de elementos traços em amostras de compostos farmacêuticos,<sup>19</sup> fertilizantes,<sup>20</sup> nitreto de alumínio,<sup>21</sup> petróleo,<sup>22</sup> plantas medicinais,<sup>23</sup> sedimentos marinhos,<sup>24</sup> polímeros<sup>14-18</sup> entre outros.

Portanto, com base nestas considerações, foi avaliada a possibilidade de utilizar a SS-GF AAS como técnica de determinação elementar de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostras de poli-imida. Os programas de aquecimento foram otimizados com base nas curvas de pirólise e atomização, confeccionadas para cada analito, tanto para amostra sólida quanto para a solução de referência. Além do programa de aquecimento, foi avaliada a influência da massa de amostra, a necessidade de uso de paládio como modificador químico, e a possibilidade de calibração com solução de referência aquosa. Os resultados obtidos por SS-GF AAS foram comparados com aqueles obtidos ICP-OES, após a decomposição das amostras por mufla, combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e decomposição ácida em sistema de câmara única de reação (SRC).

---

<sup>19</sup>Resano, M., *et al. Spectrochimica Acta Part B* 105 (2015) 38-46.

<sup>20</sup>Borges, A. R., *et al. Microchemical Journal* 119 (2015) 169-175.

<sup>21</sup>Mattos, J. C. P., *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 637-643.

<sup>22</sup>Jesus, A., *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 71-72 (2012) 86-91.

<sup>23</sup>Virgilio, A., *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 78 (2012) 58-61.

<sup>24</sup>Orani, A. M., *et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 103 (2015) 131-143.

<sup>14</sup>Krivan, V., Koch, B., *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3148-3153.

<sup>16</sup>Duarte, A. T., *et al. Analytical Methods* 5 (2013) 6941-6946.

<sup>17</sup>Resano, M., *et al. Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 520-529.

<sup>18</sup>Rodrigues, L. F., *et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 324-331.

### 2.1 Materiais poliméricos

Atualmente, as poli-imidas tem tido um grande destaque dentre as diversas classes de materiais poliméricos em vista de suas propriedades físico-químicas como a elevada estabilidade térmica e química, sendo adequadas para uso em altas temperaturas ou em ambientes suscetíveis a ataques por produtos químicos.<sup>1-2</sup>. Esta classe de polímeros tem em sua estrutura o grupamento imida (CO-NR<sub>2</sub>) e são classificadas como poli-imidas lineares, aromáticas, alifáticas e funcionalizadas.<sup>2</sup> Entretanto, devido às propriedades físicas e químicas, o maior interesse é dirigido para a classe das poli-imidas aromáticas, as quais possuem grupamentos aromáticos ligados diretamente a estrutura polimérica.<sup>2</sup>

As poli-imidas aromáticas são comumente utilizadas como membranas de isolamento, adesivos plásticos, material dielétrico,<sup>25-26</sup> revestimento para implantes corporais,<sup>2,27</sup> membranas para separação de gás,<sup>28-29</sup> compósitos,<sup>30-31</sup> telas de cristal líquido,<sup>32-33</sup> diodos eletroluminescentes,<sup>34-35</sup> e aplicações aeroespaciais.<sup>36</sup>

O procedimento mais comum para a síntese das poli-imidas utiliza um poli (ácido âmico) como reagente precursor para polimerização. Este intermediário é formado após a reação entre um dianidrido e uma diamina (Figura 1).<sup>1-2</sup>

---

<sup>1</sup>Liaw, D. J., et al. *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 907-974.

<sup>2</sup>Georgiev, A., et al. *Chemical and physical properties of polyimides* Intech, 2012.

<sup>25</sup>Chen, M. H., et al. *Thin Solid Films* 584 (2015) 232-237.

<sup>26</sup>Lv, F. Z., et al. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 1-7.

<sup>27</sup>Lee, K., et al. *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 67-72.

<sup>28</sup>Liu, Y., et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1190-1195.

<sup>29</sup>Stern, S. A., *Journal of Membrane Science* 94 (1994) 1-65.

<sup>30</sup>Kupchishin, A. I., et al. *Mechanics of Composite Materials* 51 (2015) 115-118.

<sup>31</sup>Gao, C., et al. *Polymer International* 64 (2015) 828-832.

<sup>32</sup>O'Neill, M., Kelly, S. M., *Journal of Physics D-Applied Physics* 33 (2000) R67-R84.

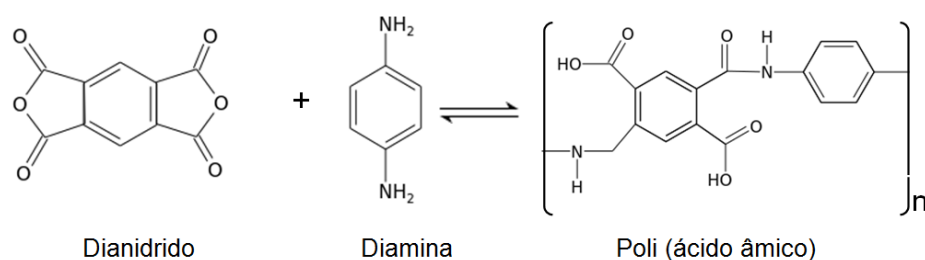
<sup>33</sup>Baba, A., et al. *Thin Solid Films* 327 (1998) 353-356.

<sup>34</sup>Wu, A. P., et al; *Thin Solid Films* 273 (1996) 214-217.

<sup>35</sup>Maltsev, E. I., et al. *Applied Physics Letters* 71 (1997) 3480-3482.

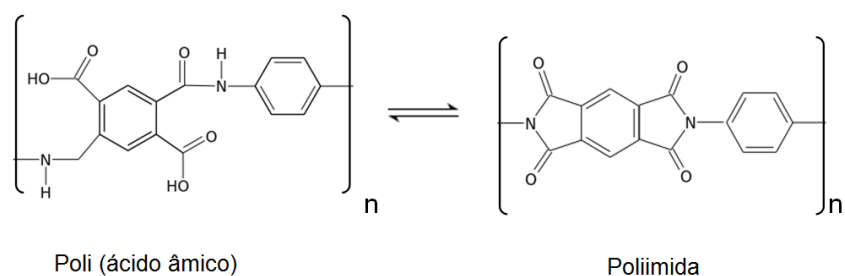
<sup>36</sup>Périchaud, A. A., et al. Intech, 2012.

A polimerização pela reação de condensação é chamada de reação de imidização, e pode ser promovida de forma química ou térmica.<sup>1,37</sup>



**Figura 1.** Reação entre um dianidrido e uma diamina, formando do poli (ácido âmico).

A imidização química é realizada a temperatura ambiente com o uso de um reagente desidratante, juntamente com um catalisador. Por outro lado, a imidização térmica é a forma mais comum de converter o poli (ácido âmico) em poli-imida (Figura 2).<sup>37-38</sup>



**Figura 2.** Conversão térmica do poli (ácido âmico) em poli-imida.

A reação de polimerização ocorre devido ao aquecimento gradual do intermediário poli (ácido âmico) entre 250 e 350 °C, dependendo da estabilidade do polímero gerado.<sup>38</sup> Para a solubilização dos reagentes utilizados como precursores da poli-imida, utilizam-se solventes polares apróticos, como dimetilacetamida ou dimetilformamida. Com o aquecimento do meio reacional durante a etapa de polimerização, o resíduo do solvente é removido.

<sup>1</sup>Liaw, D. J., *et al. Progress in Polymer Science* 37 (2012) 907-974.

<sup>37</sup>Ebewele, R. O., CRC, 2000.

<sup>38</sup>Minko, E., *et al. Hyperbranched polyimides prepared from 4,4'4'' - Triaminotriphenylmethane and mixed matrix materials based on them*, Intech, 2012.

## 2.2 Análise elementar em polímeros

Na indústria de polímeros e até em laboratórios de pesquisa, o controle de impurezas orgânicas e elementares é de extrema importância, pois é desejável que a pureza dos polímeros seja elevada, para que as propriedades do material não sejam alteradas. A presença de impurezas elementares pode ser responsável pela degradação e alteração das características do material polimérico. A degradação de um material polimérico é um processo irreversível de mudança da estrutura química do polímero, a qual afeta diretamente as características do material e o seu tempo de vida, fazendo com que este perca a sua função. Neste sentido, degradação é um termo genérico que se refere a qualquer reação química que ocorre em polímeros, causando mudanças nas propriedades físicas originais.<sup>3</sup> Os metais presentes em polímeros podem ser originados de três categorias:<sup>4,6</sup>

- 1) Constituinte dos monômeros utilizados na produção dos polímeros;
- 2) Constituintes de uma determinada substância que foi adicionada na formulação do polímero;
- 3) Impureza adquirida durante a etapa de produção, proveniente dos reagentes contaminados, instalações industriais ou como resíduo de catalisador;

Diversos estudos na literatura demonstram a influência de metais em diversos polímeros como, por exemplo, o poliestireno,<sup>39</sup> poliuretano,<sup>40-41</sup> policloropreno,<sup>42</sup> polietilenoglicol<sup>43</sup> e poli-imida.<sup>1,44</sup>

---

<sup>3</sup>Schnabel, W., *Polymer degradation* Hanser, 1981.

<sup>4</sup>Crompton, T. R., *Characterisation of polymers*, Smithers Rapra, 2008.

<sup>6</sup>Crompton, T. R., *Determination of additives in polymers and rubbers*, Rapra Technology, 2007.

<sup>39</sup>Kemp, T. J., McIntyre, R. A., *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3010-3019.

<sup>40</sup>Moroi, G., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.

<sup>41</sup>Moroi, G., *et al. Thermochimica Acta* 291 (1997) 95-99.

<sup>42</sup>Kleps, T., Piaskiewicz, M. *Journal of Thermal Analysis* 32 (1987) 1785-1789.

<sup>43</sup>Kaczmarek, H., *et al. Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 437-441.

<sup>44</sup>Bellucci, F., *et al. Corrosion Science* 33 (1992) 1203-1226.

A presença de metais em polímeros, mesmo em baixa concentração, pode catalisar reações indesejadas de oxidação, ocasionando a degradação do polímero, reduzindo conseqüentemente o tempo de vida útil do material.<sup>3-5,44-45</sup> Existem relatos na literatura sobre a dificuldade de aplicação das poli-imidas em materiais eletrônicos devido a persistente contaminação residual de cromo,<sup>1</sup> além de corrosões causadas em poli-imidas devido a presença de Na<sup>12,46</sup> e Cu<sup>14</sup>.

A forma como os metais atuam na degradação dos polímeros é influenciada por vários fatores, incluindo a natureza do polímero e o ambiente ao qual este está exposto. Por estas razões, é difícil antecipar qual será a influência de cada um dos metais na degradação de um determinado polímero, tornando necessária a avaliação da influência dos metais na degradação dos polímeros.<sup>47</sup>

Além de catalisar reações de degradação nos polímeros, a presença de íons metálicos modifica as propriedades elétricas do material, o que é indesejável para determinados polímeros como a poli-imida, devido a sua aplicação como material dielétrico.<sup>46,48</sup> Geralmente a condutividade elétrica nas poli-imidas é relacionada aos íons H<sup>+</sup> provenientes do resíduo de poli (ácido âmico) o qual não reagiu completamente durante a etapa de polimerização.<sup>2</sup> Além disto, na presença de umidade, os sais metálicos os quais estão presentes na poli-imida sofrem hidrólise e os íons provenientes desta reação se tornam móveis modificando, assim, as propriedades elétricas do polímero.<sup>46</sup>

As poli-imidas aromáticas possuem elevada resistência térmica e química. Porém, estas características são dependentes da concentração de elementos traços, tendo em vista que estes podem provocar alterações nas características finais do produto.

---

<sup>3</sup>Schnabel, W., *Polymer degradation* Hanser, 1981.

<sup>4</sup>Crompton, T. R., *Characterisation of polymers*, Smithers Rapra, 2008.

<sup>5</sup>Kumar, A. P., *et al. Progress in Polymer Science* 34 (2009) 479-515.

<sup>44</sup>Bellucci, F., *et al. Corrosion Science* 33 (1992) 1203-1226.

<sup>45</sup>Comizzoli, R. B., *et al. Science* 234 (1986) 340-345.

<sup>12</sup>Sacher, E., *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 18 (1983) 369-373.

<sup>46</sup>Sacher, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.* 14 (1979) 85-92.

<sup>14</sup>Krivan, V., Koch, B., *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3148-3153.

<sup>47</sup>Osawa, Z., *Polymer Degradation and Stability* 20 (1988) 203-236.

<sup>48</sup>Barker, R. E., *Pure and Applied Chemistry* 46 (1976) 157-170.

Atualmente, existem poucos métodos descritos na literatura para a determinação de metais em baixas concentrações em poli-imidas, possivelmente, devido à dificuldade de decomposição deste polímero. Portanto, é importante o desenvolvimento de um método de determinação elementar, o qual seja rápido, confiável e que possua baixos limites de detecção, além de não ser de custo elevado e consumir pouco volume de reagentes e massa de amostra.

### **2.3 Amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite**

Para a maioria das técnicas de análise elementar por espectrometria de absorção ou emissão atômica é necessário que a amostra esteja na forma de solução aquosa.<sup>49</sup> Porém, dentre as diversas amostras rotineiramente analisadas em laboratórios, grande parte está na forma sólida, necessitando de uma etapa preparo da amostra previamente a etapa de determinação. As amostras podem ser decompostas em sistemas abertos ou fechados, sendo normalmente necessário o uso de reagentes para decompor a matriz, como ácidos concentrados ( $\text{HNO}_3$ ) ou mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ). Os sistemas abertos não são eficientes para decompor amostras de difícil decomposição, como a poli-imida. Além disto, os sistemas abertos são suscetíveis a perdas de analitos voláteis.<sup>8</sup> Por outro lado, o uso de sistemas fechados de decomposição, como os fornos de micro-ondas que operam sob alta pressão, são uma alternativa aos sistemas abertos. Os sistemas fechados minimizam o risco de perdas de analito, além de serem mais eficientes para decompor amostras de difícil decomposição. Entretanto, além da geração de resíduos e do risco de contaminação dos digeridos, a etapa de preparo de amostra implica em maior custo e eleva o tempo total das análises.

A amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é uma técnica rápida e confiável para análise elementar a qual pode ser aplicada em inúmeras situações como o controle de qualidade de processos industriais, avaliação de micro homogeneidade de amostra, dentre outras finalidades, sem uma etapa prévia de decomposição de amostra.

---

<sup>49</sup>Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras, Piracicaba-SP, 2008

Geralmente, são utilizadas massas de amostra entre 0,1 e 10 mg, as quais são pesadas diretamente em uma plataforma (geralmente de grafite pirolítico), introduzidas no atomizador e submetidas ao programa de aquecimento que geralmente consiste de 4 etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza.<sup>50-51</sup> A introdução da plataforma com a amostra no atomizador pode ser feita de forma manual ou automatizada, com o auxílio de um amostrador automático.

A SS-GF AAS é uma técnica adequada para a determinação elementar de amostras inorgânicas como carvão, ligas metálicas, minerais, óxidos e silicatos, além de amostras orgânicas como sangue, células de algas, cabelo, fígado, seda e polímeros, dentre outros tipos de amostras (orgânicas e inorgânicas).<sup>50,52</sup> Quando comparada às técnicas que necessitam de uma etapa de preparo de amostra, a SS-GF AAS possui algumas vantagens, dentre as quais se destacam:<sup>8,52-53</sup>

- 1) Possibilidade de calibração do espectrômetro com solução aquosa, na maioria das aplicações;
- 2) Risco reduzido de contaminação ou perda de analito;
- 3) Baixo valor de branco, diminuindo conseqüentemente o limite de detecção;
- 4) Limites de detecção, na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ ;
- 5) Requer pouca massa de amostra;
- 6) Não é necessário o uso de reagentes perigosos, evitando danos ambientais por geração de resíduos;
- 7) Determinação rápida;
- 8) Adequada para o estudo da micro-homogeneidade de amostras.

Devido a estas vantagens, a amostragem de sólidos é uma alternativa interessante para a determinação elementar, podendo ser aplicada em análises de rotina.



## 2.4 Influência da homogeneidade das amostras nas determinações por SS-GF AAS

Apesar da amostragem de sólidos ter uma série de vantagens, um dos maiores problemas da técnica é a imprecisão dos resultados. Dentre os principais fatores que contribuem para a dispersão dos resultados, é possível citar a imprecisão da balança, a variação do equipamento operando nas condições otimizadas, o ruído instrumental e a heterogeneidade da amostra.<sup>52</sup> Estes erros contribuem para imprecisão das medidas elevando o desvio padrão dos resultados. Entretanto, dentre as principais fontes de erro, a heterogeneidade da amostra é o fator que mais contribui para a dispersão dos resultados obtidos por SS-GF AAS.<sup>50</sup> Em casos especiais, a heterogeneidade da amostra está associada à presença de algumas frações de partículas com alta concentração do analito, denominadas partículas *nuggets*.<sup>54-55</sup>

Vários estudos foram feitos por SS-GF AAS para avaliação da homogeneidade de amostras. Mohl *et al.*<sup>56</sup> avaliaram a homogeneidade de diferentes materiais de referência certificados (CRM, do inglês *Certified Reference Material*) para os analitos Cd e Pb por SS-GF AAS. Os autores observaram uma elevada dispersão entre os resultados obtidos, obtendo RSDs superiores a 63% para determinação de Cd em CRM de músculo bovino.

Kurfürst *et al.*<sup>54</sup> avaliaram a homogeneidade dos analitos Cu, Cd, Pb e Zn em diferentes materiais de referência certificados de origem animal por SS-GF AAS, e associaram a dispersão dos resultados com a presença de aglomerados do tipo *nuggets*. Apesar da origem destas partículas em amostras mineralógicas e geológicas serem mais facilmente justificadas devido à composição geoquímica, Kurfürst *et al.*<sup>54</sup> concluíram que a presença destas partículas em amostras com matriz orgânica, como nos CRMs avaliados, são de origem inesperada e difícil de ser explicada.

<sup>52</sup>Langmyhr, F. J., *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 322 (1985) 654-656.

<sup>50</sup>Bendicho, C., Loos Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 353-374.

<sup>54</sup>Kurfurst, U., *et al. Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 345 (1993) 112-120.

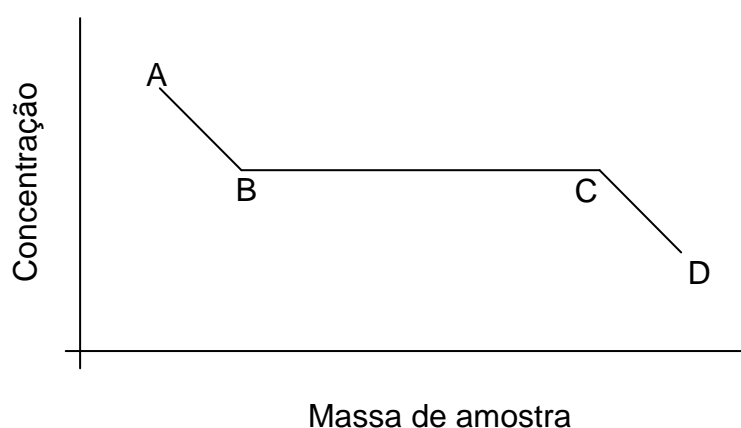
<sup>55</sup>Kurfurst, U. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993) 556-559.

<sup>56</sup>Mohl, C., *et al. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 328 (1987) 413-418.

Geralmente, para a amostragem de sólidos, RSDs entre 10 e 20% são considerados aceitáveis.<sup>8,53</sup> Neste sentido, para aumentar a homogeneidade da amostra e, por consequência, reduzir o RSD entre as determinações, é comum aplicar uma etapa de cominuição para reduzir o tamanho de partícula da amostra.<sup>53</sup> Além disso, o uso de massas maiores de amostra (acima de 1 mg) e o aumento do número de medidas é uma alternativa para redução dos RSD experimentais.<sup>8,53</sup>

## 2.5 Influência da massa de amostra nas determinações por SS-GF AAS

O efeito da massa de amostra na exatidão dos resultados foi relatado por diversos pesquisadores, porém Belarra *et al.*<sup>57</sup> foram os primeiros a justificar influência da massa de amostra sobre a exatidão dos resultados. Os autores avaliaram a massa de complexo vitamínico introduzida no atomizador (entre 0,1 e 1,3 mg) para a determinação de cobre por SS-GF AAS. Foram feitas 239 determinações com massas diversas de amostra e foi verificado que massas menores que 0,3 mg resultavam em concentrações superestimadas, enquanto que para massas maiores que 1,1 mg os resultados obtidos eram subestimados. Com base neste estudo, os autores sugeriram um comportamento da influência de massa de amostra, conforme a Figura 3, para os resultados obtidos.



**Figura 3.** Influência da massa de amostra na determinação da concentração elementar por SS-GF AAS. (Adaptado de Belarra *et al.*)<sup>57</sup>

<sup>8</sup>Kurfürst, U., Springer Heidelberg, 1998.

<sup>53</sup>Belarra, M. A., *et al.* *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>57</sup>Belarra, M. A., *et al.* *Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

Belarra *et al.*<sup>57</sup> concluíram que a determinação da concentração do analito em massas de amostra que estão compreendidas entre AB e CD geram resultados inexatos, enquanto que os resultados exatos são obtidos para massas de amostra que estão compreendidas entre o intervalo BC. De acordo com os autores, descartando a possibilidade de erros grosseiros cometidos pelo analista, valores subestimados (massas de amostra entre CD) ocorrem devido ao aumento da influência do resíduo da matriz no processo de atomização do analito, enquanto que os valores superestimados (intervalo AB) não podem ser facilmente justificados, existindo 3 explicações plausíveis para este efeito:

- 1) Presença de partículas *nuggets* na amostra
- 2) Correção de fundo imprecisa
- 3) A condensação de analitos voláteis na superfície das partículas.

Porém, apesar das possíveis justificativas apresentadas, os autores afirmam que, com os dados obtidos, não foi possível encontrar uma explicação convincente para os resultados superestimados, obtidos para massas de amostra entre AB.

Em estudos posteriores realizados por Belarra *et al.*<sup>58</sup> foi demonstrado que quando se pirolisa grandes massas de amostra, os gases provenientes desta etapa espalham o analito pela plataforma. Desta forma, o processo de atomização é semelhante à situação que ocorre quando se faz a adição da solução aquosa na plataforma. Porém, com pequenas massas, o comportamento da amostra torna-se diferente do comportamento da solução aquosa, resultando em valores superestimados.<sup>58</sup>

---

<sup>57</sup>Belarra, M. A., *et al.* *Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

<sup>58</sup>Resano, M., Belarra, M. A., Castillo, J. R., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1383-1388.

## 2.6 Uso de modificadores químicos em GF AAS

Modificadores químicos são compostos químicos os quais são adicionados juntamente com a amostra ou durante a etapa de pirólise, como solução aquosa, gás ou sólido, com o objetivo de minimizar ou eliminar a interferência de matriz durante a etapa de determinação, modificando a volatilidade do analito ou dos componentes da matriz.<sup>53,59-60</sup> O conceito de modificador químico foi proposto por Ediger em 1973 e em 1981 foi incorporado por Slavin e Manning aos conceitos STPF.<sup>61</sup>

Em 1986 Schlemmer e Welz<sup>59</sup> propuseram uma lista de propriedades ideais que um modificador químico deve ter:

- 1) Estabilizar os analitos em altas temperaturas de pirólise, se possível, até 1000 °C e permitir a volatilização de componentes da matriz em elevadas temperaturas;
- 2) Ser aplicável a um grande número de analitos;
- 3) Possuir elevada pureza;
- 4) Não apresentar influência negativa no tempo de vida da plataforma e tubo de grafite;
- 5) Produzir reduzido sinal de fundo.

A eficiência dos modificadores irá depender da sua forma química. Por exemplo,  $Mg(NO_3)_2$  e  $Cu(NO_3)_2$  são modificadores, enquanto que  $MgCl_2$  e  $CuCl_2$  são considerados como interferentes. Outros fatores que afetam a eficiência são a quantidade adicionada de modificador, o estado de oxidação do analito, composição da matriz e a temperatura do atomizador.<sup>60</sup>

---

<sup>53</sup>Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>59</sup>Schlemmer, G., Welz, B., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 41 (1986) 1157-1165.

<sup>60</sup>Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992) 147-153.

<sup>61</sup>Slavin, W., Carrick, G. R., *Spectrochimica Acta Part B* 39 (1984) 271-282.

De acordo com Schlemmer e Welz<sup>59</sup>, a mistura entre nitrato de paládio e magnésio atua eficientemente como modificador químico para os analitos do grupo III e IV da tabela periódica e foi considerado pelos autores como o mais universal modificador químico para forno de grafite. O uso desta mistura de modificadores químicos possibilitou o aumento na temperatura de pirólise para os analitos avaliados pelos autores, minimizando a interferência de matriz durante o processo de atomização.<sup>59</sup> Atualmente, os compostos dos metais Pd, Pt, Rh, Ru e Ir, conhecidos como modificadores químicos do grupo da platina (do inglês *platinum group metals*, PGM) são amplamente empregados.<sup>62-65</sup> É comum a combinação de outros modificadores com os PGM, como o nitrato de magnésio,<sup>59,66-68</sup> além das combinações entre os PGM como Pt-Pd, Pt-Rh e Pt-Ir.<sup>70-73</sup> Devido às propriedades químicas semelhantes, os PGM agem de forma similar, porém, a efetividade do modificador PGM irá depender do tipo de matriz e do analito a ser estabilizado.<sup>64</sup>

De acordo com a teoria de Pearson, os PGMs Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> e Pt<sup>4+</sup> são considerados ácidos moles, enquanto que Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup> e Ru<sup>3+</sup> são considerados ácidos moderadamente duros. Portanto, é possível prever a eficiência do modificador com o analito avaliado. Estes modificadores interagem facilmente com a maioria dos metais e semi-metais, formando com o analito uma solução sólida ou composto intermetálico de baixa volatilidade.<sup>64,74-75</sup> Deste modo, a temperatura de pirólise pode ser aumentada, sem perda de analito na forma de espécies voláteis.

<sup>53</sup>Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>62</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 139-149.

<sup>63</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B* 51 (1996) 1573-1589.

<sup>64</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 103-150.

<sup>65</sup>Ortner, H. M., et al. *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1835-1853.

<sup>66</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 1799-1821.

<sup>67</sup>Huang, M. D., Krivan, V., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 227-234.

<sup>68</sup>Vassileva, E., et al. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369 (2001) 159-165.

<sup>70</sup>Beach, L. M., Rettberg, T. M., Shrader, D. E., *American Chemical Society* 195 (1988) 450-452.

<sup>71</sup>Volynsky, A. B., Wennrich, R., *Talanta* 59 (2003) 277-286.

<sup>72</sup>Imai, S., et al. *Analytical Sciences* 16 (2000) 739-742.

<sup>73</sup>Giacomelli, M. B. I. O., et al. *Microchemical Journal* 77 (2004) 151-156.

<sup>74</sup>L'Vov, B. V., *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1659-1668.

<sup>75</sup>Volynsky, A. B., *Journal of Analytical Chemistry* 59 (2004) 502-520.

Além dos PGM, outros tipos de modificadores químicos são utilizados, como os modificadores orgânicos, gasosos e revestimentos de tubo e plataforma (modificadores permanentes).

Os modificadores orgânicos são menos utilizados que os PGM. Estes geralmente são empregados em situações mais específicas para auxiliar no processo de redução do analito, devido a presença de carbono amorfo proveniente da decomposição térmica do composto orgânico.<sup>76-81</sup> Modificadores como o ácido ascórbico, cítrico e oxálico são modificadores orgânicos mais utilizados para evitar a formação de óxidos refratários.<sup>82</sup>

Gases auxiliares introduzidos durante a etapa de pirólise também podem atuar como modificadores químicos. O uso de hidrogênio como modificador químico tem a capacidade de auxiliar na redução do modificador químico paládio, gerando paládio metálico na superfície da plataforma de grafite e aumentando a eficiência do Pd como modificador químico.<sup>83</sup> O hidrogênio também pode ser utilizado para análise de matrizes refratárias com o objetivo de prevenir a formação de óxidos voláteis ou para eliminar interferências por cloreto.<sup>84-85</sup> Outro modificador gasoso utilizado é o metano, o qual se decompõe termicamente gerando hidrogênio e carbono, deixando o ambiente mais redutor e aumentando o tempo de vida útil do tubo e plataforma de grafite.<sup>86-87</sup>

---

<sup>76</sup>Volynsky, A. B. *Journal of Analytical Chemistry* 50 (1995) 2-29.

<sup>77</sup>Volynsky, A. B., *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 905-921.

<sup>78</sup>Gilchrist, G. F. R., et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 4 (1989) 533-538.

<sup>79</sup>Volynsky, A. B., et al. *Talanta* 38 (1991) 761-765.

<sup>80</sup>Matsusaki, K., et al. *Analytica Chimica Acta* 113 (1980) 247-252.

<sup>81</sup>Volynsky, A. B., et al. *Analytica Chimica Acta* 284 (1993) 367-377.

<sup>82</sup>Kantor, T., *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995) 1599-1612.

<sup>83</sup>Vothbeach, L. M., Shrader, D. E., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2 (1987) 45-50.

<sup>84</sup>Hornung, M., Krivan, V., *Analytical Chemistry* 70 (1998) 3444-3451.

<sup>85</sup>Welz, B., et al. *Analytical Chemistry* 60 (1988) 2567-2572.

<sup>86</sup>Heinrich, H. J., Kipphardt, H., *Spectrochimica Acta Part B* 70 (2012) 68-73.

<sup>87</sup>Migon, C., et al. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 50 (1993) 183-191.

---

Outra classe importante de modificadores é a dos carbeto de elevada temperatura de fusão (do inglês *carbide-modified graphite tubes*, CMGA). Os CMGA são considerados modificadores permanentes porque permanecem na plataforma e no tubo de grafite na forma de carbeto e são efetivos para analitos que formam óxidos estáveis (Ge, Sn, Ga e In) e para analitos que formam carbeto refratários (Cr, Mo, V e Ti).<sup>88</sup> Analitos metálicos como La, Ta, Th, Nb, Mo, V, Y e W podem ser utilizados como modificadores permanentes do tubo e plataforma de grafite.<sup>77,88</sup>

---

<sup>88</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.

<sup>77</sup>Volynsky, A. B., *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 905-921.

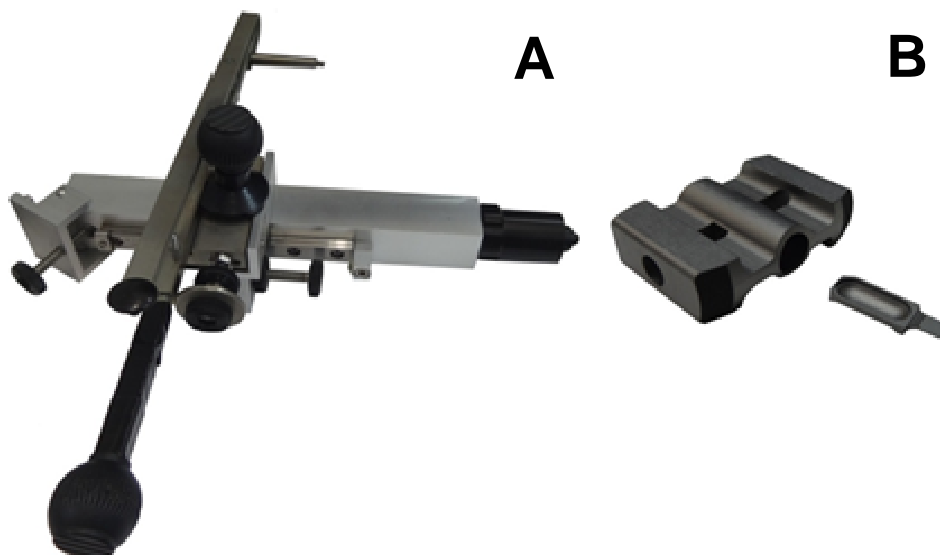
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 Instrumentação e condições operacionais

A determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida foi feita empregando um espectrômetro de absorção atômica com atomizador eletrotérmico (modelo AAS ZEE nit 60, Analytik Jena, Jena, Alemanha, <http://www.analytik-jena.de>) com aquecimento transversal, equipado com um sistema de correção de fundo por efeito Zeeman. Este espectrômetro permite o uso de campo magnético variável entre 0 e 1 T, com resolução de 0,05 T. A intensidade do campo magnético do corretor de fundo por efeito Zeeman foi ajustada de acordo com o elemento determinado.

Utilizou-se um sistema manual de amostragem de sólidos (modelo SSA 5Z, Analytik Jena), Figura 4, para a introdução da plataforma de L'Vov contendo amostra ou solução de referência. Tubos e plataformas, revestidos com grafite pirolítico, foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.



**Figura 4.** A) Sistema manual de introdução de amostra; B) tubo e plataforma de grafite pirolítico.



Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco para cada analito, sendo que os principais parâmetros de operação estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros instrumentais para a determinação de elementos traço em poli-imida por SS-GF AAS.

Analito	Comprimento de onda, nm	Resolução espectral, nm
Cr	357,9	0,8
Cu	324,8	0,8
Fe	252,3	0,2
Mn	279,5	0,2
Na	589,0	0,2
Ni	232,0	0,2

Para comparação dos resultados, as amostras foram decompostas pelo método de combustão iniciada por micro-ondas (do inglês *microwave induced combustion* - MIC) e por decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema de câmara única de reação (do inglês *single reaction chamber* – SRC).

Para a decomposição por MIC, foi empregado um forno de micro-ondas (modelo Multiwave 3000<sup>®</sup>, Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Graz, Áustria, <http://www.anton-paar.com>) equipado com oito frascos e suportes de quartzo. A temperatura e pressão máxima de trabalho deste sistema são de 280 °C e 80 bar, respectivamente.

A decomposição por via úmida foi realizada em um forno de micro-ondas com câmara única de reação (modelo UltraWave<sup>®</sup>, Milestone, Sorisole, Itália, <http://www.milestonesci.com>), equipado com 5 copos de quartzo com temperatura e pressão máxima de trabalho de 300 °C e 199 bar, respectivamente.

A determinação dos analitos (Cr, Cu, Mn, Na e Ni) nas amostras decompostas foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha, <http://www.spectro.com>) equipado com sistema de nebulização pneumático tipo *Cross-flow*, câmara de nebulização de duplo passo tipo *Scott* e tocha com injetor de quartzo com 2,5 mm de diâmetro interno. Os parâmetros

instrumentais utilizados no espectrômetro de emissão óptica estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP-OES.

Parâmetros	ICP-OES
Potência do gerador de RF, W	1400
Vazão de Argônio principal, L min <sup>-1</sup>	12.0
Vazão de Argônio auxiliar, L min <sup>-1</sup>	1.0
Vazão de Argônio do nebulizador, L min <sup>-1</sup>	1.0
Camãra de nebulização	Scott
Nebulizador	Cross flow
Analito	Linha de emissão, nm
C	193,091 (I)
Cr	205,552 (II)
Cu	327,396 (I)
Mn	257,610 (II)
Na	589,592 (I)
Ni	232,003 (I)

(I) Linha de emissão atômica; (II) linha de emissão iônica.

### 3.2 Reagentes e soluções

A água empregada no preparo das soluções de referência e limpeza dos materiais utilizados foi previamente destilada e deionizada através de uma coluna de troca iônica e, por fim, purificada em um sistema Milli-Q (Millipore Corp, Billerica, EUA, <http://www.emdmillipore.com>) apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm.

O ácido nítrico concentrado (65%, Merck, Darmstadt, Alemanha, <http://www.merck.com>) utilizado na decomposição e preparo de soluções diluídas foi bidestilado, em um destilador de quartzo (modelo duoPUR Subboiling Distillation System, Milestone, Bergamo, Itália, <http://www.milestonesci.com>).

A solução de referência aquosa monoelementar dos analitos (Cr, Cu, Mn, Na e Ni) utilizada para construir as curvas de calibração foi preparada a partir de diluições de soluções estoque (Titrisol<sup>®</sup> Merck, contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> do respectivo elemento). Ademais, foi feito uso de uma solução de referência multielementar (SCP33MS com concentração de 10 µg mL<sup>-1</sup> dos analitos determinados, SCP

Science, Quebec, Canadá, <http://scpscience.com>) diluída em HNO<sub>3</sub> 5% v/v para o preparo das curvas de calibração para a determinação por ICP-OES. Para a determinação de carbono residual, fez-se uso de uma solução de ácido cítrico de grau P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), preparada a partir da dissolução do sólido em água ultrapura. Como padrão interno foi utilizada uma solução de ítrio (Fluka, em HNO<sub>3</sub> 2%) na concentração final de 1 mg L<sup>-1</sup>.

Para operação do equipamento de ICP-OES, bem como para a pressurização da câmara de reação única do forno de micro-ondas (modelo UltraWave®), foi utilizado argônio com pureza de 99,998% (White Martins, São Paulo, Brasil, <http://whitemartins.com.br>). Oxigênio com pureza 99,6% (White Martins) foi utilizado como reagente auxiliar nos procedimentos de combustão iniciada por micro ondas.

O iniciador de combustão, utilizado na decomposição por MIC, foi preparado pela dissolução do nitrato de amônio de grau P.A. (Merck) em água, de modo a obter uma solução de concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.3 Limpeza e descontaminação dos materiais utilizados

Todos os materiais e vidrarias de uso comum do laboratório foram lavados com água e secos com ar comprimido imediatamente antes do uso. Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schull, n° 589, 90 mm de diâmetro, Alemanha, <http://www.s-und-s.de>), utilizados na base do suporte para MIC, foram descontaminados por sonicação em um banho ultrasônico com HNO<sub>3</sub> 20% v/v durante 30 minutos, lavados com água e submetidos novamente a duas descontaminações consecutivas com água, durante 30 min em banho ultrasônico.

Os frascos e suportes de quartzo utilizados para MIC foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> no forno de micro-ondas antes de cada etapa de decomposição, utilizando um programa de aquecimento que consiste em uma etapa de aquecimento (10 min a 1000 W) seguida de uma etapa de resfriamento (20 min). Ao término do programa, o resíduo ácido foi descartado e os frascos e suportes de quartzo foram lavados com água e secos com ar comprimido.

Os frascos de quartzo utilizados para decomposição por via úmida em sistema SRC foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e aquecido com radiação micro-ondas. Para este procedimento, o sistema foi pressurizado com argônio a 40 bar, aquecido a 200 °C por 10 minutos e, em seguida, resfriado até atingir 50 °C. A temperatura mínima utilizada para o início da despressurização do sistema foi de 50°C e a taxa de despressurização foi de 1 bar min<sup>-1</sup>. Por fim, os frascos de quartzo foram lavados com água e secos com ar comprimido.

Os tubos de grafite com revestimento pirolítico foram inicialmente condicionados termicamente usando o programa de formatação próprio do espectrômetro de absorção atômica. Antes de serem utilizados, os tubos e plataformas foram descontaminados, aplicando-se ciclos de aquecimento de 2500 °C durante 5 s. Após a descontaminação, o tubo de grafite e a plataforma (sem amostra ou solução de referência) eram submetidos a um programa de aquecimento com a finalidade de verificar se os valores de absorbância integrada eram inferiores a 0,005 s, caso contrário, uma nova etapa de limpeza foi executada.

### 3.4 Amostra

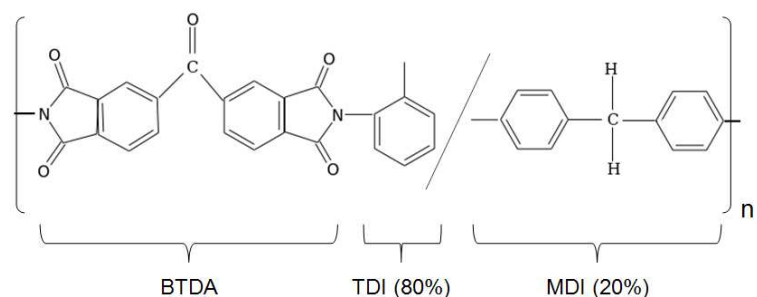
A amostra de poli-imida em pó utilizada para o desenvolvimento deste trabalho é constituída pelo polímero 3,3,4,4 benzofenonetetracarboxílico dianidrido (BTDA) e por 80% do co-polímero metilfenileno-diamina (TDI) e 20% do co-polímero metileno-diamina (MDI) e é comercializada pela empresa Evonik Industries AG<sup>®</sup> (Schörfling, Áustria, <http://corporate.evonik.com/>). Esta foi armazenada na própria embalagem plástica sob temperatura ambiente. A BTDA-TDI/MDI (Figura 5) é utilizada para confecção de roupas de proteção contra fogo,<sup>89</sup> embalagens termoestáveis,<sup>90</sup> isolante térmico,<sup>91</sup> aplicações eletrônicas,<sup>92</sup> dentre outras aplicações.

<sup>89</sup>Protective Clothing with P84<sup>®</sup>, Evonik 2015.

<sup>90</sup>Braided Packings, Evonik 2015.

<sup>91</sup>Insulating Material, Evonik 2015.

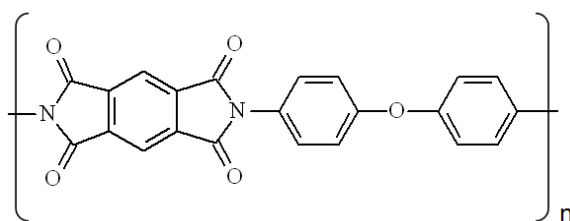
<sup>92</sup>Electronics Industry, Evonik 2015.



**Figura 5.** Monômero da poli-imida BTDA-TDI/MDI

De acordo com o fabricante, a amostra possui tamanho médio de partícula de 50,3  $\mu\text{m}$ , portanto, para o desenvolvimento do método de preparo de amostra por MIC e SRC, bem como para a utilização por forno de grafite, a amostra não foi moída.

Para aplicação do método de SS-GF AAS, foi utilizada a amostra de poli-imida poli(4,4-oxidifenilno-piromeltimida) (PMDA-ODA). A PMDA-ODA (Figura 6) é fabricada pela DuPont<sup>®</sup> (Wilmington, Estados Unidos, <http://www.dupont.com/>) e é utilizada para aplicações eletrônicas,<sup>93</sup> isolamento térmico e acústico de aeronaves,<sup>94</sup> aplicações aeroespaciais,<sup>95-96</sup> isolamentos de fios elétricos,<sup>97</sup> dentre outras aplicações.



**Figura 6.** Monômero da poli-imida PMDA-ODA

Para a determinação da concentração dos analitos por SS-GF AAS, a amostra da poli-imida PMDA-ODA foi cortada em pequenos pedaços e pesada diretamente na plataforma de grafite.

<sup>93</sup>DuPont<sup>®</sup> Electronic Materials Go to Mars and Beyond, DuPont 2015.

<sup>94</sup>Kapton<sup>®</sup> for aircraft thermal/acoustic insulation systems, DuPont 2015.

<sup>95</sup>Kapton<sup>®</sup> EN chosen for L'Garde solar sail. DuPont 2015.

<sup>96</sup>Kapton<sup>®</sup> used as the primary electrical insulation in aerospace applications, DuPont 2015.

<sup>97</sup>Kapton<sup>®</sup> FN for Winding Wire Insulation Systems in Eurotram Engines, DuPont 2015.

### 3.5 Decomposição por via seca em forno tipo mufla

A amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) foi, inicialmente, decomposta por via seca em forno do tipo mufla. Cerca 400 mg de amostra foram decompostos em cadinhos de platina em diversas temperaturas (450, 600, 800 e 1000 °C), durante 30 minutos de aquecimento. Após a etapa de decomposição, os cadinhos foram aquecidos em uma chapa de aquecimento, com 10 mL de ácido nítrico 2 mol L<sup>-1</sup> durante 15 min. Após a etapa de aquecimento, a solução restante foi aferida a 25 mL e armazenada em um frasco de polipropileno, para posterior determinação por ICP-OES.

### 3.6 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Inicialmente, para a avaliação massa de amostra que poderia ser decomposta por MIC, foram avaliadas massas entre 100 e 500 mg, com 6 mL de água como solução absorvedora. As amostras foram prensadas na forma de comprimido (3 ton), com diâmetro de aproximadamente 13 mm. Cada comprimido foi colocado na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (diâmetro aproximado de 15 mm) umedecido com 50 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>. Os suportes com amostra foram inseridos no interior dos frascos de quartzo contendo a solução absorvedora. Os frascos foram fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio (White Martins) por 40 s e submetidos ao programa de aquecimento descrito na Tabela 3. Após o resfriamento, o rotor foi retirado da cavidade do forno de micro-ondas e a pressão interna dos frascos foi aliviada abrindo-se lentamente a

válvula de saída de gases. Os digeridos foram os quais foram aferidos a 25 mL com água e armazenados em frascos de polipropileno.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para decomposição por MIC da amostra de poli-imida

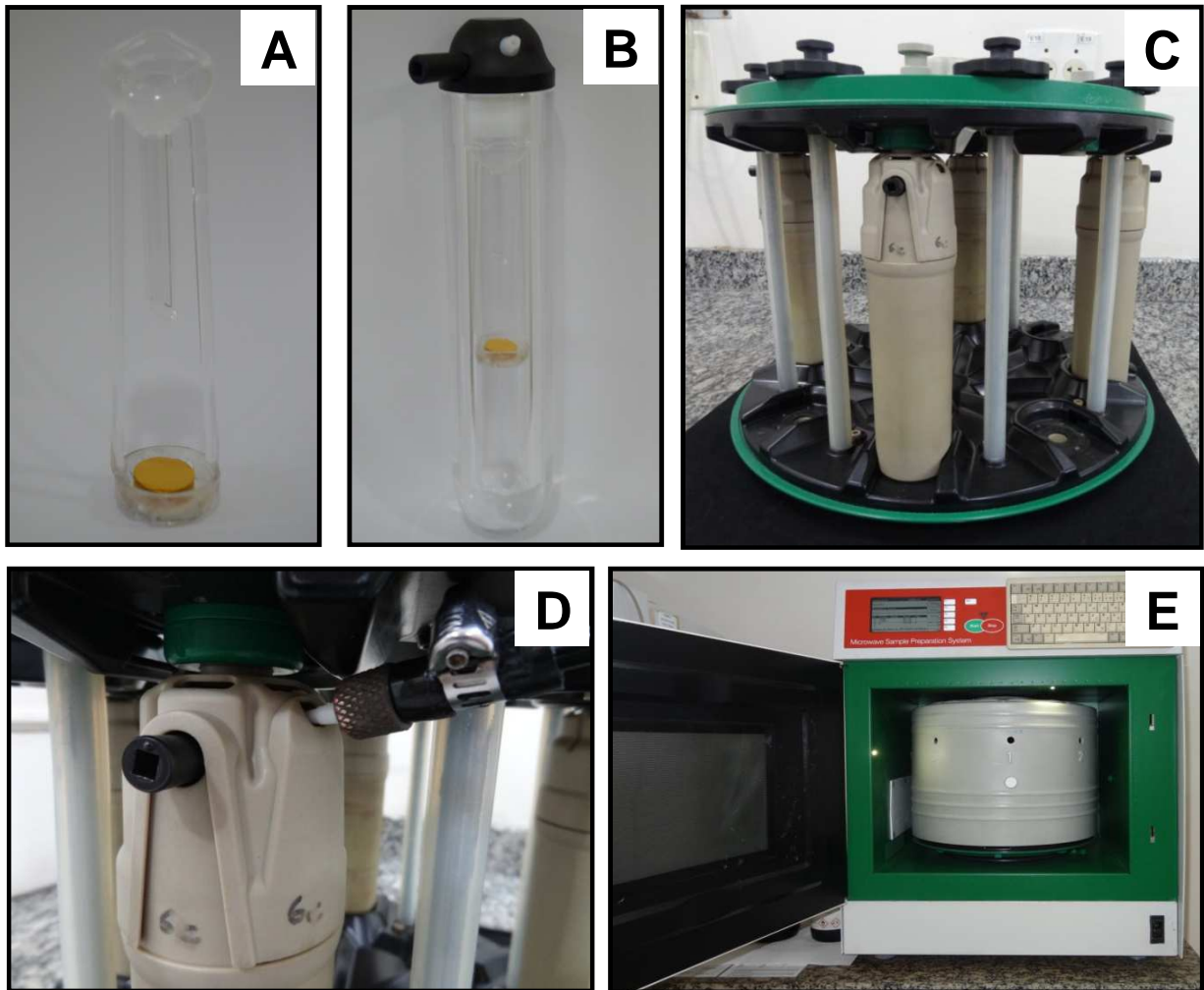
Etapa	Potência, W	Tempo, min	Circulação de ar, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
Combustão e refluxo	1400	5	60
Resfriamento	0	10	125

Após a seleção da massa apropriada de amostra, foi avaliado do uso de diversas soluções absorvedoras (6 mL), sendo elas, HNO<sub>3</sub> 4 mol L<sup>-1</sup>, água e mistura entre HNO<sub>3</sub> e HCl em diferentes concentrações, 4 e 4, 4 e 6, 4 e 8 e 14 e 2 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para minimizar a formação de espécies refratárias e aumentar as recuperações de Cr, investigou-se o uso de cloreto de amônio, o qual foi misturado com a amostra em um gral de ágata antes da etapa de prensagem.<sup>98</sup> Foi avaliado o uso de 75, 100, 150, 200, 300 e 400 mg de NH<sub>4</sub>Cl misturados com 400 mg de amostra. Para esta avaliação, 6 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> foram utilizados como solução absorvedora. Após a escolha da proporção adequada de NH<sub>4</sub>Cl, foi avaliado a solução absorvedora, utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 0,5, 1 e 2 mol L<sup>-1</sup> e água.

Para pressurização dos frascos, foi utilizada uma ponteira de PTFE, a qual foi posicionada no orifício utilizado para o alívio de pressão dos frascos e, simultaneamente, a válvula de saída de gases foi mantida parcialmente aberta, permitindo que o ar que preenchia o interior do frasco fosse trocado por oxigênio. Após a pressurização, foi colocada a capa de proteção do rotor e o conjunto foi posicionado no interior do forno de micro-ondas para a combustão. A Figura 7 representa as etapas do procedimento para decomposição por MIC.

<sup>57</sup>Belarra, M. A., et al. *Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.



**Figura 7.** Procedimento realizado para a decomposição da amostra por MIC. A) Suporte de quartzo com amostra em formato de comprimido sobre o papel filtro umedecido com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; B) inserção do suporte de quartzo dentro do frasco de quartzo contendo solução absorvedora; C) fixação do frasco de quartzo no rotor; D) pressurização do frasco com  $\text{O}_{2(g)}$ ; E) introdução do rotor com a capa de proteção na cavidade do forno de micro-ondas.

Todos os digeridos obtidos foram aferidos a 25 mL e armazenado em frascos de polipropileno, para posterior determinação por ICP-OES.

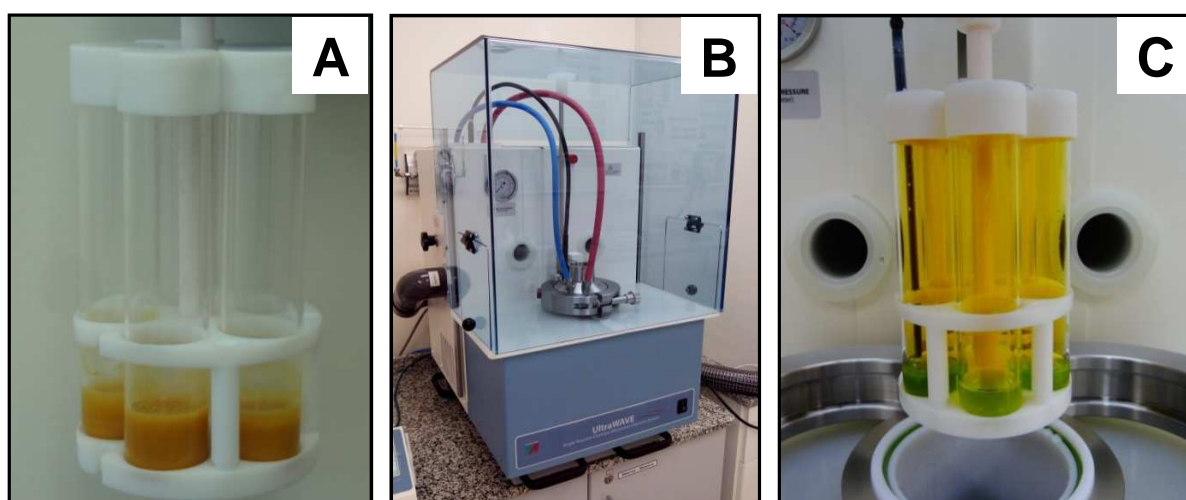
### 3.7 Decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema SRC

O sistema SRC foi avaliado como método de preparo para a amostra de poliimida. As decomposições foram realizadas utilizando um rotor com capacidade para 5 frascos de quartzo, com volume máximo de 40 mL por frasco. Foram avaliadas



decomposições com 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado para massas de amostra entre 250 e 750 mg. De forma complementar, foi avaliado e o tempo de decomposição (15 e 30 min a 250 °C) o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como reagente auxiliar para 750 mg de amostra.

Para as decomposições, o copo reacional de PTFE foi preenchido com uma mistura de 120 mL de água, 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Vetec) e 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck) e colocado na cavidade do forno de micro-ondas. Os frascos foram fechados, posicionados no rotor e inseridos na cavidade do forno de micro-ondas. O sistema foi fechado, preso com a alça metálica de segurança, pressurizado com 30 bar de argônio (White Martins). A Figura 8 representa as etapas realizadas durante o procedimento de decomposição da amostra de poli-imida por SRC.



**Figura 8.** Procedimento realizado para as decomposições da amostra de poli-imida por SRC. A) Frascos presos ao rotor com amostra e 6 mL de  $\text{HNO}_3$  utilizada para digestão; B) introdução do rotor na cavidade do forno, pressurização do sistema a 40 bar com Ar e aquecimento com radiação micro-ondas; C) abertura do sistema após a decomposição da amostra e despressurização do sistema.

Após a pressurização do sistema, as amostras foram submetidas a um programa de aquecimento que consiste de: *i*) potência máxima de 1500 W com taxa de aquecimento de 10 min até 150 °C, *ii*) permanência por 10 min a 150 °C, *iii*) potência máxima de 1500 W com taxa de aquecimento de 10 min até atingir 250°C, *iv*) permanência de 15 min em 250 °C, *v*) resfriamento até 50 °C. A temperatura mínima para despressurização e a taxa de despressurização foi de 50 °C e 1 bar  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Os digeridos foram aferidos a 25 mL com água e

armazenados em frascos de polipropileno, para posterior determinação dos analitos por ICP-OES.

### **3.8 Determinação do teor de carbono dissolvido em solução, após a etapa de preparo de amostra**

A avaliação da eficiência de decomposição dos métodos propostos de preparo de amostra foi feita pela determinação da concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de C presente nos digeridos por ICP-OES, conforme descrito na literatura.<sup>99</sup>

Para a determinação do teor de carbono orgânico dissolvido em solução, foram monitorados os comprimentos de onda de 193,027 e 247,857 nm. Para as amostras, bem como para as soluções de referência utilizadas para construção da curva de calibração, foi adicionada uma solução de ítrio como padrão interno, na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Para eliminar o  $\text{CO}_2$  dissolvido em solução, borbulharam-se as soluções (digeridos e soluções de referência) com  $\text{Ar}_{(g)}$  durante 2 minutos.

### **3.9 Aquisição do espectro de infravermelho da amostra e dos resíduos obtidos após a etapa de pirólise por SS-GF AAS**

A amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI), bem como os resíduos obtidos após a etapa de pirólise por SS-GF AAS foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (IV). Para aquisição dos espectros utilizou-se um espectrômetro de infravermelho (modelo Spectrum<sup>®</sup> 400 FT-IR/FT-NIR spectrometer, PerkinElmer-SCIEX, Waltham, EUA, <http://www.perkinelmer.com>), equipado com acessório de reflexão total atenuada (do inglês *attenuated total reflection*, ATR), um detector de sulfato de triglicina deuterada (do inglês *deuterated triglycine sulfate detector*, DTGS) e um divisor de feixe de cristal selado com KBr. O equipamento foi continuamente purgado com argônio para minimizar a interferência da umidade do ar e do  $\text{CO}_2$  e para a aquisição dos espectros (16 varreduras para cada espectro de infravermelho obtido), foi monitorada a região do infravermelho compreendida entre  $650$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>99</sup>Bizzi, C. A., Flores, E. L. M., Nobrega, J. A., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mortari, S. R., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 332-338.

### 3.10 Avaliação da perda de massa de poli-imida em diferentes temperaturas de pirólise

Foram confeccionadas duas curvas de perda de massa da amostra em função da temperatura, com e sem o uso de modificador químico (5 µg de Pd). Portanto, cerca de 5 mg de amostra foi pesada na plataforma de grafite, introduzida no tubo de grafite e submetidos a um programa de aquecimento constituído de uma etapa de secagem (120 °C, 5 °C s<sup>-1</sup>, 30 s) seguido de uma etapa de pirólise (de 200 a 2400 °C, 20 °C s<sup>-1</sup>, 40 s), sem o uso de uma etapa de atomização e limpeza. Após o resfriamento, a plataforma contendo o resíduo foi pesada e a diferença de massa foi anotada. O resíduo foi armazenado em frascos de vidro, fotografado e analisado por infravermelho, com o objetivo de identificarem-se os principais grupos funcionais presentes. Durante a etapa de secagem e pirólise foi utilizada vazão de Ar<sub>(g)</sub> de 2 L min<sup>-1</sup>, para garantir que a atmosfera interna do forno de grafite fosse igual a utilizada durante demais procedimentos avaliados por forno de grafite.

### 3.11 Avaliação da influência de diferentes massas de amostra na determinação da concentração por SS-GF AAS

De acordo com Belarra *et al.*<sup>57</sup> é importante avaliar a quantidade de massa de amostra a qual pode ser introduzida no atomizador, para evitar a determinação de concentração subestimados ou superestimados. Portanto, para cada analito, diferentes massas de amostra foram avaliadas, sendo que, massas maiores que 11 mg não foram avaliadas devido a limitação da plataforma. Com os resultados obtidos, construiu-se um gráfico de massa de amostra em função da concentração, para verificar se a massa de amostra influência na determinação da concentração dos analitos.

### 3.12 Determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni por SS-GF AAS

As condições experimentais para a determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni foram obtidas com base nas curvas de pirólise e de atomização, construídas tanto para as amostras sólidas, quanto para solução de referência aquosa. As

<sup>57</sup>Belarra, M. A., *et al. Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

temperaturas utilizadas para a etapa de pirólise, atomização e limpeza foram otimizadas para cada elemento. Para a construção das curvas de pirólise e atomização para Mn e Cu, foi avaliado o uso de Pd (5 µg) como modificador químico, o qual foi adicionado na plataforma, na forma de solução aquosa, juntamente com a amostra ou com a solução de referência. Os programas de aquecimento (Tabela 4) foram estabelecidos com base nas curvas de pirólise e atomização de todos os analitos investigados. Para a determinação de Cr, Na e Ni foi utilizado o campo magnético variável (modo “3 field dynamic”) com intensidade do campo magnético de 0,6 e 0,8 T. Para a determinação de Cu e Mn, foi utilizada a intensidade do campo magnético (modo “2 field”) de 0,8 T. As medições foram feitas em absorvância integrada, sem a utilização de algoritmos de "alisamento" de sinais.

**Tabela 4.** Programas de aquecimento utilizados para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida por SS-GF AAS.

Etapa	Analito				
	Cr	Cu	Mn	Na	Ni
<u>Secagem</u>					
Temperatura, °C	120	120	120	120	120
Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	5	5	5	5	5
Tempo, s	40	40	40	40	40
Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>	2	2	2	2	2
<u>Pirólise</u>					
Temperatura, °C	1300	900	1000	900	1100
Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	20	20	20	20	20
Tempo, s	40	40	40	40	40
Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>	2	2	2	2	2
<u>Atomização</u>					
Temperatura, °C	2500	2200	2400	1900	2500
Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	3000	3000	2000	2000	3000
Tempo, s	10	10	8	10	8
Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>	0	0	0	0	0

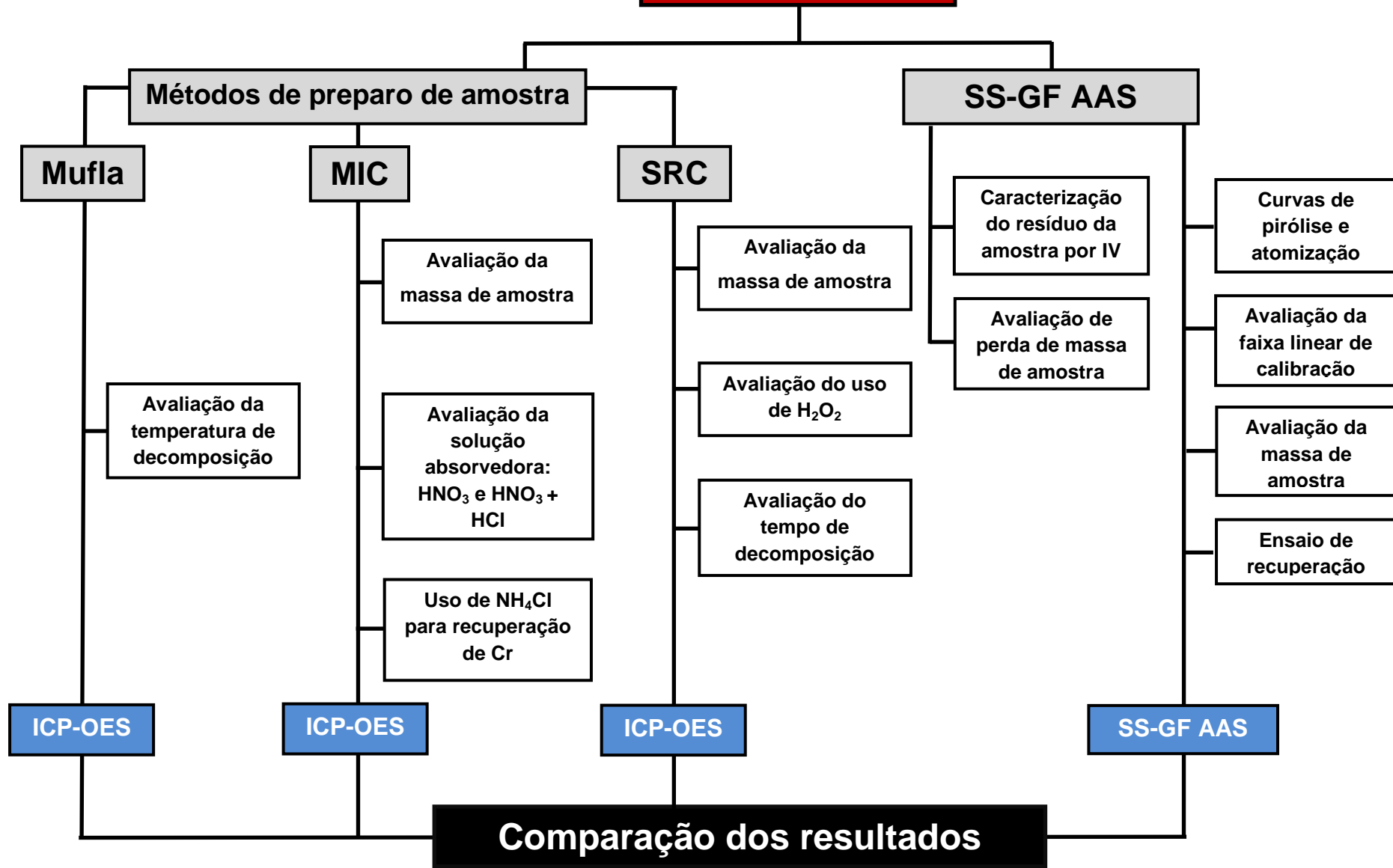
---

A pesagem das amostras foram feitas em uma microbalança (modelo M2P, Sartorius, Goettingen, Alemanha, <http://www.sartorius.com>) com resolução de 0,001 mg e tara máxima de 2 g.

### **3.13 Avaliação dos resultados**

Para o cálculo da concentração dos analitos determinados por ICP-OES nos digeridos por mufla, MIC e SRC, assim como para os resultados obtidos por SS-GF AAS, a média e o desvio padrão (do inglês *standard deviation*, SD) foram calculados para cada analito em todas as condições avaliadas. As médias foram comparadas estatisticamente pelo método ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer, com 95% de confiança), fazendo-se uso do software GraphPad InStat (GraphPad InStat Software Inc. Version 3.00. 1997). Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram calculados com base em 10 leituras dos maiores valores de branco obtidos, de acordo com a recomendação da IUPAC:  $LD = 3 SD + \text{valor de branco}$ ;  $LQ = 10 SD + \text{valor de branco}$ .

# Amostra



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

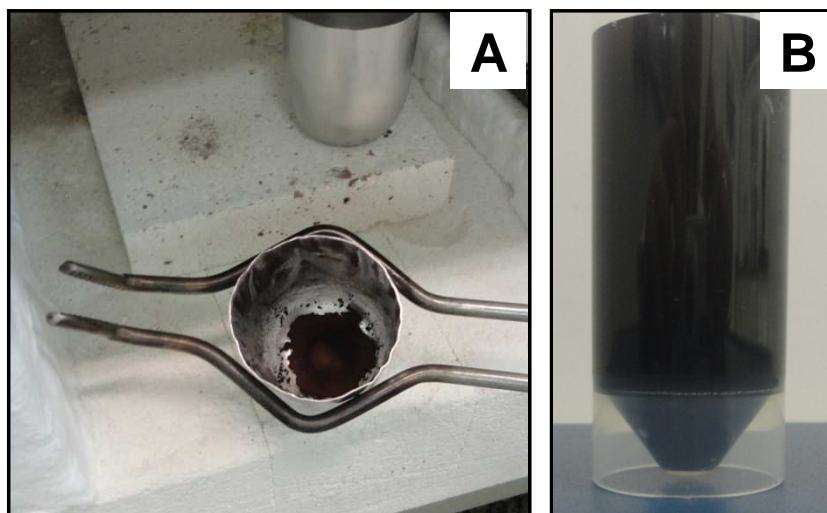
---

### 4.1 Decomposição via seca em forno mufla

O método de preparo de amostra por via seca em mufla foi avaliado para a decomposição da amostra de poli-imida, devido ao baixo custo e à possibilidade de decompôr maior massa de amostra. Neste sentido, foi avaliada a decomposição de 400 mg de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) em temperaturas entre 450 e 1000 °C, durante de 30 min. Para a decomposição por via seca, utilizou-se um forno tipo mufla, aquecido por resistência elétrica. As amostras foram pesadas e transferidas para os respectivos cadinhos de Pt, os quais foram dispostos de maneira aleatória no interior do forno da mufla. Para monitorar a temperatura na região onde as amostras foram decompostas, foi utilizado um termopar, o qual foi introduzido através da entrada de ar da mufla. Foram observadas variações de temperatura de até 90 °C entre o a temperatura medida pelo termopar e o sensor de temperatura da da mufla.

Após os 30 min de decomposição na mufla, os cadinhos foram aquecidos por 15 min com 10 mL de ácido nítrico 2 mol L<sup>-1</sup>, a solução final foi aferida com água a 25 mL e armazenada em frascos de polipropileno. Entretanto, a decomposição realizada a 450 °C não foi completa (Figura 9), restando um resíduo de aspecto escuro o qual não foi solúvel em HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>.

Após a decomposição da amostra a 600 °C, pouco resíduo sólido restou nos cadinhos, o qual também foi insolúvel em HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Por outro lado, as decomposições realizadas em temperaturas maiores, não foi observado a presença de resíduo sólido nos cadinhos da amostra. Os cadinhos foram submetidos ao aquecimento com 10 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 9.** Decomposição da amostra de poli-imida por via seca em forno tipo mufla durante 30 min a 450 °C. A) resíduo da amostra de poli-imida após o período de decomposição. B) Resíduo insolúvel em  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Os analitos presentes nos digeridos foram determinados por ICP-OES, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Concentração determinada de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostra de poli-imida por ICP-OES após decomposição por mufla a 600, 800 e 1000 °C.

Analito	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	600 °C	800 °C	1000 °C
Cr	< 0,27*	< 0,27*	< 0,27*
Cu	< 8,68*	< 8,68*	< 8,68*
Mn	1,05 ± 1,29	0,93 ± 0,74	< 0,29*
Na	< 1,48*	< 1,48*	< 1,48*
Ni	< 0,51*	< 0,51*	< 0,51*

\*Limite de quantificação

De forma geral, a concentração de Cr, Cu, Na e Ni esteve abaixo do limite de quantificação (0,27, 8,68, 0,29, 1,49, 0,51, respectivamente) para todas as decomposições. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o método de decomposição por mufla apresentou baixo limite de quantificação para alguns analitos como Cr, Mn e Ni (LD de 0,27, 0,29 e 0,51  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente). Entretanto, apesar do baixo limite de quantificação obtido, não foi possível quantificar-se estes analitos, possivelmente, devido a perda destes na forma de



compostos voláteis. Neste sentido, como não foi possível quantificar os analitos nos digeridos por via seca, outros métodos de preparo de amostra foram avaliados.

#### 4.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas por sistema SRC

O programa de aquecimento utilizado para a decomposição da amostra de poli-imida por sistema SRC foi semelhante ao programa descrito em uma nota técnica do fabricante do equipamento para decomposição de polímeros. Neste sentido, para a avaliação da decomposição de diferentes massas de amostra, a câmara de reação foi pressurizada com argônio (40 bar).<sup>100</sup>

Foram avaliadas massas de amostra entre 250 e 750 mg utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Complementarmente, o uso de 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (Merck) adicionados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> foi avaliado, assim como o tempo de decomposição de (15 e 30 min a 250 °C) para a digestão de 750 mg de amostra. Para todas as massas de amostra avaliadas, a pressão final do programa de aquecimento foi inferior a 80 bar, o que garante que o método de decomposição é seguro (pressão máxima de operação = 199 bar) para a decomposição de até 750 mg de poli-imida.

Todos os digeridos obtidos por SRC apresentaram coloração amarelada, indicando que, possivelmente, não houve a decomposição completa da amostra, restando uma elevada concentração de carbono dissolvido em solução. Conforme está descrito na literatura, técnicas como ICP-MS e ICP-OES são suscetíveis à interferências durante a etapa de determinação devido à presença de elevada concentração de carbono residual nos digeridos.<sup>101-104</sup> Portanto, apesar de todas as massas decompostas por SRC não apresentarem resíduos insolúveis visíveis, a eficiência de decomposição foi avaliada com base na quantidade de carbono dissolvido em solução. A determinação de carbono residual foi feita por ICP-OES, monitorando-se o comprimento de onda de 193,091 nm (Figura 10). De forma

<sup>100</sup>Nobrega, J. A., *et al. Talanta* 98 (2012) 272-276.

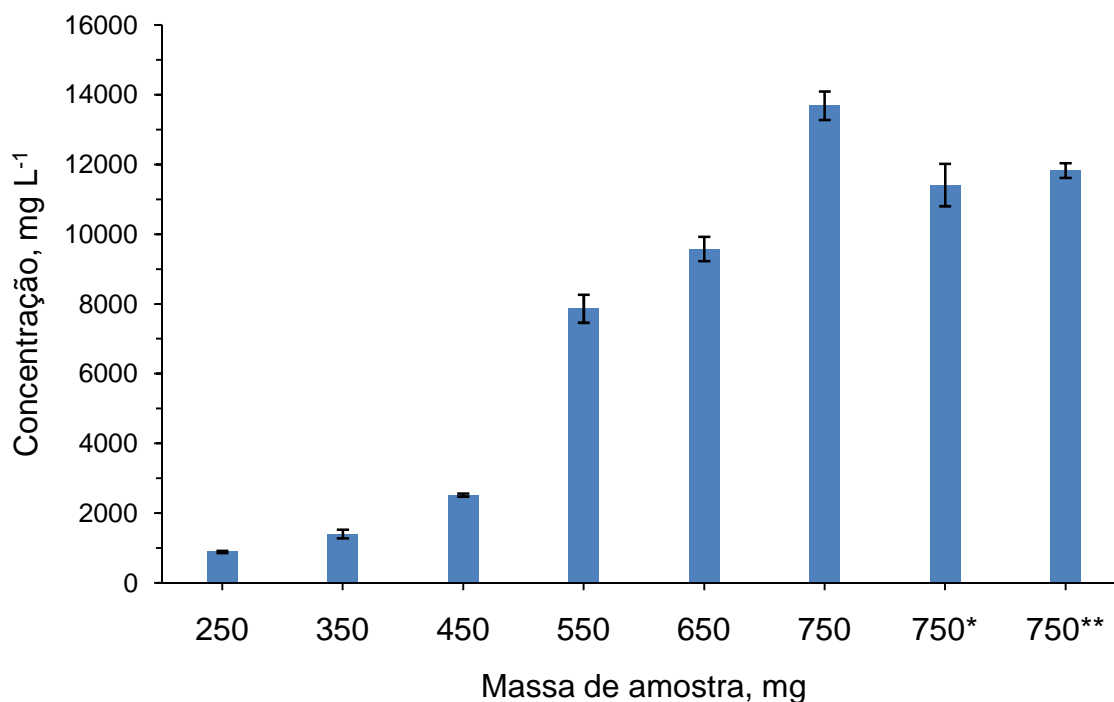
<sup>101</sup>Grindlay, G., *et al. Spectrochimica Acta Part B* 86 (2013) 42-49.

<sup>102</sup>Allain, P., *et al. Analytical Chemistry* 63 (1991) 1497-1498.

<sup>103</sup>Evans, E. H., Giglio, J. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 1-18.

<sup>104</sup>Grindlay, G., *et al. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 234-243.

complementar, foi monitorada a linha de emissão de 247,857 nm. Como padrão interno foi utilizado o ítrio na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>105</sup>



**Figura 10.** Concentração de carbono residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos digeridos por SRC. Massa de amostra entre 250 e 750 mg decomposta com 6 mL  $\text{HNO}_3$ , durante 15 min a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; massa de amostra de 750\* mg decomposta com 6 mL  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante 15 min a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; massa de amostra de 750\*\* mg decomposta com 6 mL  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante 30 min a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Apesar da elevada temperatura atingida durante a decomposição ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos), os digeridos apresentaram elevada concentração de carbono dissolvido, tornando inviável a decomposição de grandes massas de amostra, devido ao grande fator de diluição o que se devem se submeter os digeridos para que não ocorram interferências durante a etapa de determinação.<sup>104</sup> Esta elevada concentração de carbono dissolvido nos digeridos é proveniente da baixa eficiência de digestão, o que pode ser atribuído à dificuldade de oxidação dos anéis aromáticos que compõe o polímero pelo ácido nítrico. Como pode ser observado

<sup>105</sup>Gouveia, S. T., *et al. Analytica Chimica Acta* 445 (2001) 269-275.

<sup>104</sup>Grindlay, G., *et al. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 234-243.

pela elevada concentração de carbono dissolvido em solução, o aumento no tempo de decomposição de 15 para 30 min, aliado à adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não melhorou significativamente a eficiência de digestão.

A determinação da concentração de carbono em solução e a determinação dos analitos foi feita por ICP-OES. A concentração de Cr, Mn, e Ni (Tabela 6) foi comparada empregando a ANOVA e não apresentou diferença significativa. Entretanto, a concentração de Cu e Na ficou abaixo do limite de quantificação.

**Tabela 6.** Concentração determinada para Cr, Cu, Mn, Na e Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) por ICP-OES após decomposição de diferentes massas de poli-imida por SRC utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub>.

Analito	250 mg	350 mg	450 mg	550 mg	650 mg	750 mg
Cr	3,70 ± 0,24	3,81 ± 0,08	3,71 ± 0,05	3,81 ± 0,14	3,79 ± 0,17	3,78 ± 0,10
Cu	< 0,587*	< 0,587*	< 0,587*	< 0,587*	< 1,74*	< 0,587*
Mn	0,357 ± 0,011	0,337 ± 0,009	0,311 ± 0,006	0,342 ± 0,013	0,317 ± 0,013	0,335 ± 0,010
Na	< 0,585*	< 0,585*	< 0,585*	< 0,585*	< 0,585*	< 0,585*
Ni	1,86 ± 0,12	1,86 ± 0,03	1,82 ± 0,47	1,71 ± 0,01	1,77 ± 0,06	1,76 ± 0,16

\* Limite de quantificação

Durante as determinações de Cr, Cu, Mn, Na e Ni, foram feitas ao menos 2 diluições de cada replicata, para verificar se a alta concentração de carbono dissolvido estaria interferindo na determinação dos analitos. A determinação dos analitos nos digeridos com massa de amostra entre 550 e 750 mg foi feita após a diluição dos digeridos num fator de, pelo menos, 10 vezes para evitar possíveis interferências por excesso de carbono residual.<sup>23</sup>

Apesar da possibilidade de decomposição de 750 mg de amostra, não foi possível determinar a concentração de Cu e Na nos digeridos devido à baixa concentração, além dos elevados valores de branco, os quais elevaram o LD. A determinação destes analitos em baixas concentrações é muito suscetível à contaminação, uma vez que estes analitos estão presentes em praticamente todos os materiais de laboratório e reagentes utilizados para o preparo de amostra.<sup>51</sup> Os limites de quantificação obtidos para Cr, Cu, Mn, Na e Ni por SRC foram de 0,136, 1,01, 0,056, 1,30 e 0,674  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

<sup>51</sup>Welz, B., Atomic absorption spectrometry, VCH, 1985.

### 4.3 Combustão iniciada por micro-ondas - MIC

O primeiro parâmetro avaliado empregando-se a MIC foi à quantidade máxima de amostra que pode ser decomposta de forma segura, sem risco de explosão. Para esta avaliação, utilizaram-se 6 mL de água como solução absorvedora e para iniciar o processo de combustão, utilizaram-se 2 discos de papel umedecidos com 50  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , conforme descrito na literatura.<sup>106-107</sup> Foi necessário o uso de dois discos de papel filtro ao invés de apenas um devido à dificuldade de iniciar a combustão da amostra sendo que, quando foi utilizado apenas um disco, a amostra não queimou totalmente.

A avaliação da máxima quantidade de massa de amostra que pode ser queimada é extremamente importante para o desenvolvimento do método de MIC, para garantir que a solução do digerido não tenha sólidos suspensos, além de garantir uma condição segura para o operador durante a etapa de decomposição. Devido à sua alta estabilidade térmica, a poli-imida é uma amostra difícil de ser oxidada e queimada em situações normais. Porém, em sistema pressurizado, a oxidação da poli-imida ocorre mais facilmente, devido à grande quantidade de oxigênio disponível no meio reacional.

A pressão máxima atingida após a combustão de 100 mg de poli-imida foi de 28,5 bar. Para maiores massas de amostra (400 mg), a pressão final do sistema foi de 37,9 bar. Portanto, para as demais otimizações, foram realizadas com cerca de 400 mg de amostra

#### 4.3.1 Avaliação da solução absorvedora para o método de MIC

Para garantir a recuperação eficiente dos analitos por métodos de combustão, a escolha adequada da solução absorvedora é importante. Portanto, a decomposição 400 mg de poli-imida foi realizada utilizando-se como solução absorvedora 6 mL de  $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  misturado com HCl em diversas concentrações. Os digeridos foram analisados por ICP-OES e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

<sup>106</sup>Flores, E. M. M., et al. *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

<sup>107</sup>Flores, E. M. D., et al. *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

**Tabela 7.** Resultados para a determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida por ICP-OES após decomposição por MIC

Analito	Concentração de HCl mol L <sup>-1</sup>				SRC (750 mg)
	2	4	6	8	
Cr	2,91 ± 0,19	2,21 ± 0,45	2,18 ± 0,02	2,66 ± 0,03	3,78 ± 0,10
Cu	< 1,76	< 1,76	< 1,76	< 1,76	< 1,74
Mn	0,323 ± 0,030	0,347 ± 0,036	0,295 ± 0,001	0,367 ± 0,038	0,335 ± 0,001
Na	< 2,67	< 2,67	< 2,67	< 2,67	< 0,585
Ni	< 3,67	< 3,67	< 3,67	< 3,67	1,76 ± 0,16

A concentração determinada para Na, Ni e Cu está abaixo do limite de quantificação do método para estes analitos. A recuperação obtida para Cr, na melhor condição foi inferior a 70%, apresentando diferença significativa quando comparada com os resultados obtidos para decomposição de 750 mg por SRC. Além disso, os limites de quantificação obtidos para Na e Ni foram maiores do que os obtidos por SRC, provavelmente devido ao uso de HCl. Neste sentido, para diminuir-se os limites de quantificação e aumentar as recuperações de cromo, foi avaliado o uso de cloreto de amônio misturado a poli-imida, conforme descrito na literatura.

#### 4.3.2 Avaliação do uso de NH<sub>4</sub>Cl para completa volatilização de cromo pelo método de MIC

Paola *et al.*<sup>98</sup> avaliaram o uso de cloreto de amônio como aditivo misturado com amostra de polímeros de material eletrônico para recuperação de cromo após a decomposição por MIC. Neste sentido, o uso de diferentes quantidades de NH<sub>4</sub>Cl misturado a 400 mg de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) foi avaliado, com o objetivo de aumentar a recuperação de cromo. Foi utilizado ácido nítrico 2 mol L<sup>-1</sup> como solução absorvedora e a determinação do digerido foi feita por ICP-OES (Tabela 8).

<sup>98</sup>Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., *Spectrochimica Acta Part B* 105 (2015) 95-102.

**Tabela 8.** Avaliação do uso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como aditivo em poli-imida. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni por ICP-OES após decomposição por MIC.

Analito	Massa de $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mg					
	75	100	150	200	300	400
Cr	$2,46 \pm 0,06$	$2,84 \pm 0,29$	$2,92 \pm 0,11$	$3,43 \pm 0,14$	$3,63 \pm 0,08$	$3,89 \pm 0,28$
Cu	< 0,433	< 0,433	< 0,433	< 0,433	< 0,433	< 0,433
Mn	$0,30 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
Na	< 8,207	< 8,207	< 8,207	< 8,207	< 8,207	< 8,207
Ni	$1,34 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,18$	$1,69 \pm 0,15$	$1,69 \pm 0,03$	$1,75 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,01$

De acordo com a literatura, o uso de cloreto de amônio misturado com a amostra ajuda a evitar a formação de óxidos refratários durante a etapa de combustão, os quais poderiam ficar retidos na superfície do suporte de quartzo.<sup>98</sup> É importante salientar que o aumento da massa de cloreto de amônio melhorou as recuperações obtidas para Cr e Ni. Neste sentido, o uso de pelo menos 300 mg de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  misturado com 400 mg de amostra proporcionou recuperações para todos os analitos, os quais não apresentaram diferença significativa quando comparados com os resultados obtidos por SRC. Os limites de quantificação obtidos para Cr, Cu, Mn, Na e Ni foram de 0,487, 0,443, 0,276, 8,207, 0,284  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Apesar da necessidade da adição de cloreto de amônio na amostra para recuperação de cromo, foram obtidos baixos valores de limite de quantificação para a maioria dos analitos, com exceção do sódio, o qual apresentou os maiores valores de branco, comprometendo o limite de quantificação do método proposto. Ademais, devido a baixa concentração de Cu e Na na amostra de poli-imida, não foi possível a determinação destes analitos por ICP-OES.

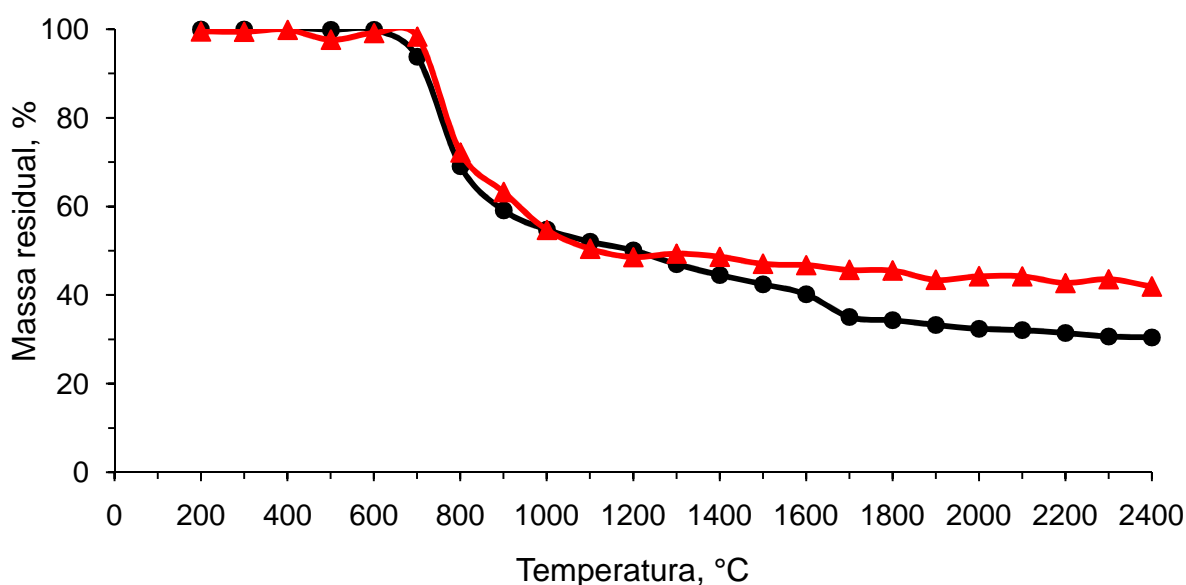
De acordo os resultados obtidos, a MIC pode ser considerada como um método adequado para o preparo da amostra de poli-imida, desde que esta seja misturada com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na proporção de  $\frac{3}{4}$  (massa/massa) para total recuperação de Cr. Os resultados obtidos por MIC não apresentam diferença significativa quando comparado com os resultados obtidos por SRC. Portanto, para fins de comparação com os resultados obtidos por SS-GF AAS, utilizou-se os valores de concentração obtidos para decomposição ácida de 750 mg de amostra por SRC.

<sup>98</sup>Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., *Spectrochimica Acta Part B* 105 (2015) 95-102.

#### 4.4 Avaliação da perda de massa de poli-imida em diferentes temperaturas de pirólise e posterior caracterização por infravermelho dos resíduos

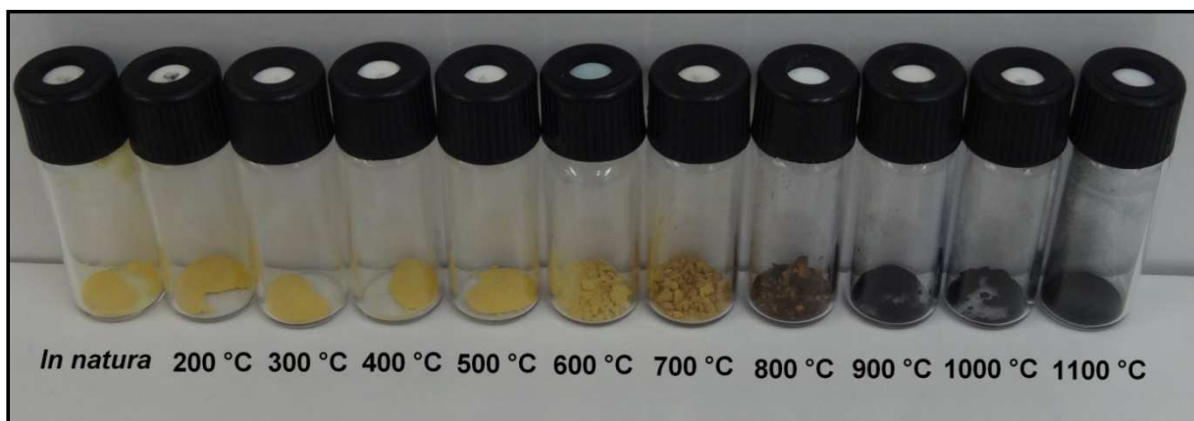
O comportamento térmico da poli-imida foi avaliado submetendo-se a amostra às diferentes temperaturas utilizadas na etapa de pirólise no forno de grafite. Neste sentido, foram construídas duas curvas de perda de massa de amostra (Figura 11) em função da temperatura, com e sem modificador químico ( $5 \mu\text{g}$  de Pd). Estas curvas foram construídas com cerca de 5 mg de amostra, pesada diretamente na plataforma e submetida a simulação da etapa de pirólise, mantendo a vazão de Ar em  $2 \text{ L min}^{-1}$ , durante 40 segundos. Após a simulação da etapa de pirólise, o programa era interrompido para que não houvesse etapa de atomização ou limpeza. Após o resfriamento da plataforma, o resíduo foi pesado e a diferença entre a massa inicial e final foi registrada. Portanto, foram avaliadas temperaturas entre 200 e 2400 °C, sendo que a taxa de aquecimento da etapa de pirólise foi de  $20 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ .

Posterior à etapa de aquecimento, os resíduos gerados foram fotografados e analisados diretamente por infravermelho, com o objetivo de complementar as informações obtidas pelas curvas de perda de massa, além de evidenciar a partir de qual temperatura inicia o processo a degradação térmica da amostra.



**Figura 11.** Perda de massa da poli-imida após a etapa de pirólise. ● Amostra; ▲ Amostra com  $5 \mu\text{g}$  de Pd.

Podem-se observar, para ambas as curvas, que até 600 °C de pirólise, não houve perda significativa de massa de amostra, além de não ter ocorrido mudança na coloração e aspecto do resíduo (Figura 12). A partir de 700 °C ocorreu uma perceptível mudança na tonalidade de cor do resíduo da poli-imida, e houve perda de aproximadamente 1,6% e 6% da massa de amostra inicial para a curva com Pd e sem Pd, respectivamente.

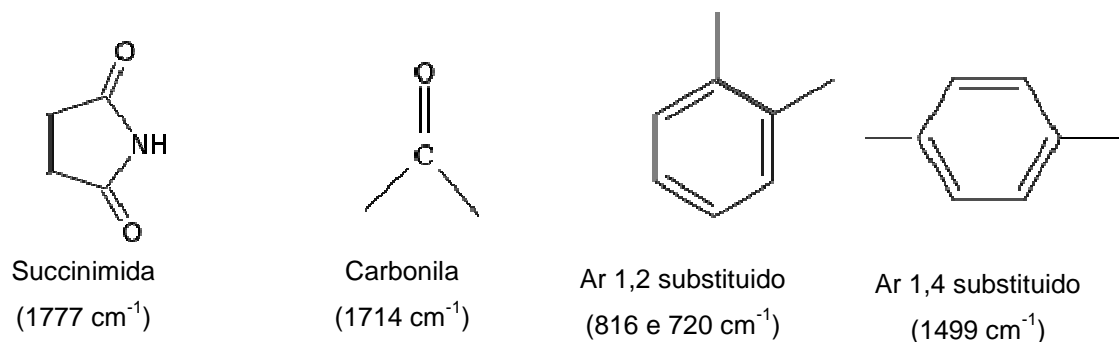


**Figura 12.** Aspecto da amostra *in natura* e dos resíduos gerados após a pirólise de 5 mg de amostra durante 40 s sob atmosfera de gás argônio.

Quando submetida a temperatura de pirólise de 900 °C, o resíduo da amostra apresentou um aspecto escuro, e houve perda de aproximadamente 40% da massa de amostra inicial, independente do uso de modificador químico. Temperaturas entre 1700 °C e 2400 °C apresentaram perdas de massa de 65% e 69% respectivamente, para a curva sem o uso do Pd como modificador químico. Para a curva de perda de massa na presença do Pd, após 1100 °C há estabilização na perda de massa de amostra (50 % de perda) até a temperatura de 2400 °C. Assim pode-se verificar que a partir de 1100 °C pouca ou nenhuma mudança pode estar ocorrendo na matriz.

Os resíduos obtidos após aquecimento foram analisados por infravermelho. Informações qualitativas foram obtidas dos espectros dos resíduos, como a identificação de bandas características da molécula, como a banda de succinimina ( $1777\text{ cm}^{-1}$ ) a qual identifica uma imina cíclica, carbonila ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ), compostos aromático 1,2 substituído ( $816$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ ) e compostos aromático 1,4 substituído ( $1499\text{ cm}^{-1}$ ). Os grupamentos característicos identificados para poli-imida BTDA-TDI/MDI nos espectros de infravermelho estão representados na Figura 13.





**Figura 13.** Grupamentos característicos da molécula de poli-imida BTDA-TDI/MDI identificados no espectro IV da amostra *in natura*.

Os espectros de infravermelho obtidos para temperaturas de pirólise até 800 °C não indicaram nenhuma alteração dos grupos funcionais presentes na estrutura da molécula, porém, a curva de perda de massa sugere que há uma perda de cerca de 30% de massa de amostra nesta temperatura. A Figura 14 ilustra todos os espectros de infravermelho obtidos para a amostra *in natura* e para os resíduos obtidos, após a etapa de aquecimento.

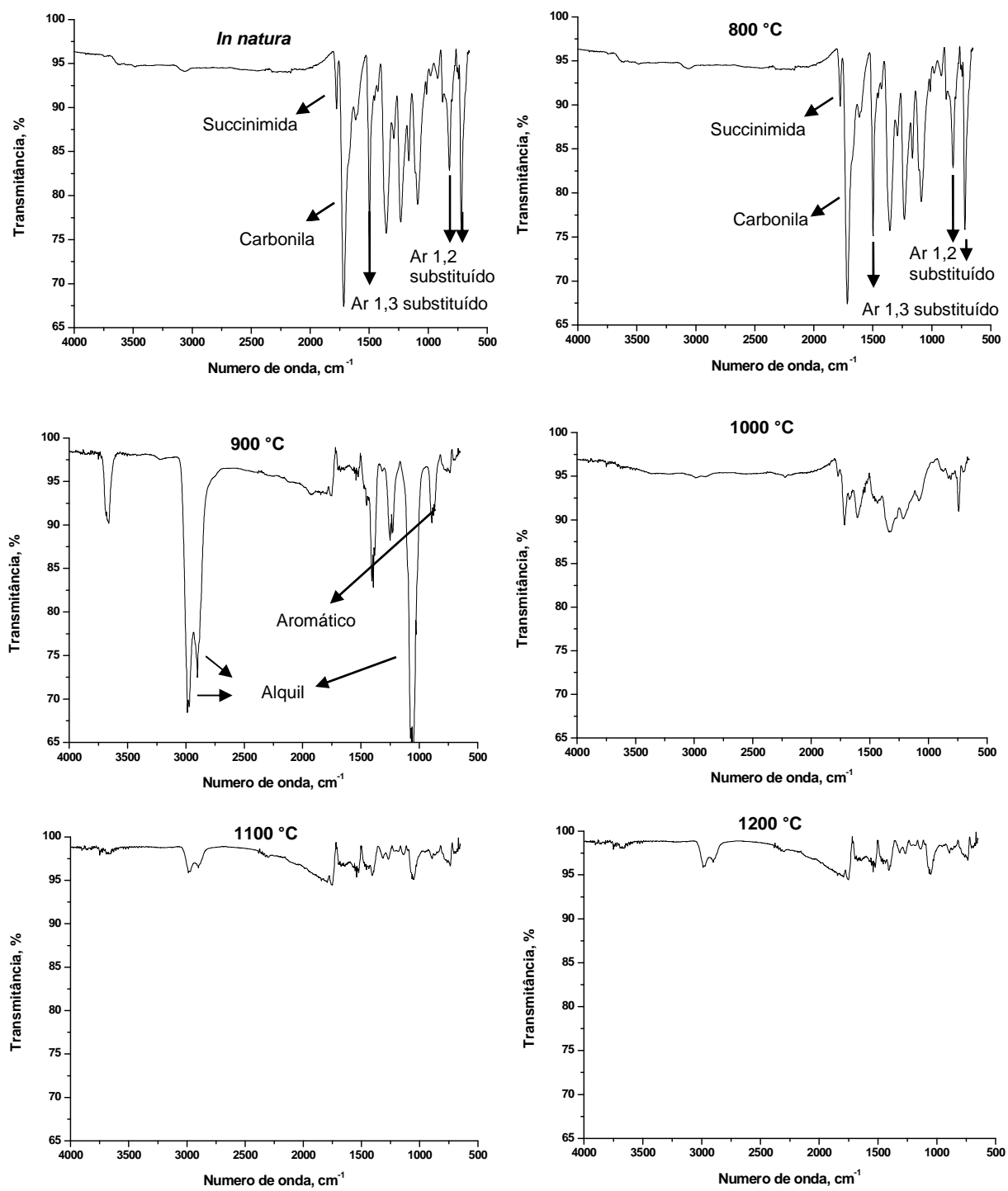


Figura 14. Espectros de infravermelhos dos resíduos da amostra após aquecimento

Quando submetida à temperatura de 900 °C, drásticas mudanças ocorreram no aspecto do resíduo e na estrutura da molécula, as quais foram identificadas devido à alteração no espectro de infravermelho. É possível observar que as bandas na região de 1777  $\text{cm}^{-1}$  (succinimida) e na região de 1714  $\text{cm}^{-1}$  (carbonila) apresentaram perda significativa de intensidade, sugerindo que temperaturas de pirólise superiores a 900 °C provocaram a dissociação térmica destes grupamentos. O espectro de infravermelho do resíduo sugere que a molécula de poli-imida foi totalmente decomposta, restando apenas algumas bandas de absorção, como as bandas em 2990, 2903 e 1055  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao grupamentos alquila e a banda em 1411  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a algum composto aromático. Este espectro sugere o resíduo é composto apenas por carbono e hidrogênio.

Após 40 s de aquecimento a 1000 °C houve perda de aproximadamente 46% de massa de amostra e o resíduo da amostra assemelha-se a um material carbonizado. Bandas de compostos aromáticos 1,3 substituído e 1,4 substituído foram identificadas, porém com intensidade menor quando comparado ao espectro da amostra *in natura*. Neste sentido, devido a baixa absorção destas bandas características, nada pode ser afirmado sobre a presença de grupamentos funcionais da molécula de poli-imida.

Quando submetido à temperatura de 1000 a 1200 °C de pirólise, cerca de 50% da amostra foi eliminada. Os espectros de infravermelho indicam que toda a molécula de poli-imida foi decomposta, não restando os grupamentos funcionais os da amostra *in natura*. Estes grupamentos não puderam ser identificados devido à baixa absorção das bandas. Com as evidências obtidas pelas curvas de perda de massa de amostra e pelos espectros de infravermelho dos resíduos, pode-se concluir que, temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C não afetam a matriz, a qual apresentou uma elevada estabilidade térmica sob atmosfera de argônio. Entretanto, pode-se afirmar que temperaturas de pirólise maiores que 900 °C levam à degradação térmica da molécula de poli-imida, conforme mostram os espectros de infravermelho. Desta forma, pirólises a partir de 900 °C podem ser mais eficientes para os programas de aquecimento, porque eliminam cerca de 40% da matriz.

#### **4.5 Otimização da SS-GF AAS para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em poli-imida**

A possibilidade de calibrar o espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite com solução de referência e poder-se determinar a concentração dos analitos na amostra de forma direta é uma das principais vantagens da SS-GF AAS. Entretanto, isto só é possível desde que a matriz não interfira no processo de vaporização e atomização do analito. Neste sentido, os programas de aquecimento para cada analito foram otimizados com base na comparação entre as curvas de pirólise e atomização da solução de referência e da amostra. Estas curvas foram estabelecidas com valores de absorbância integrada, tanto para a amostra quanto para a solução de referência. Para a confecção das curvas de pirólise e atomização da amostra, as absorbâncias integradas foram normalizadas. A avaliação destas curvas possibilitou estabelecer a temperatura mais adequada para o programa de aquecimento do forno de grafite. De maneira geral, fez-se uso da maior temperatura de pirólise possível, desde que não houvesse perda significativa do analito durante esta etapa, tanto para a amostra quanto para a solução de referência. A perda de analito durante a etapa de pirólise foi evidenciada pela redução da absorbância integrada, quando comparada com sinais analíticos obtidos em temperaturas inferiores. Por outro lado, utilizou-se a menor temperatura de atomização, para evitar o desgaste do tubo e plataforma de grafite, desde que o sinal analítico fosse completamente integrado e as temperaturas subsequentes não apresentem diferença significativa entre os valores de absorbância integrada.

#### **4.6 Curvas de pirólise e atomização para cromo**

Para a construção das curvas de pirólise e atomização para cromo da amostra e da solução de referência (Figura 15), monitorou-se o comprimento de onda de 357,9 nm e utilizou-se o corretor por efeito Zeeman no modo *2 field* com intensidade do campo magnético de 0,8 T. O tempo de 40 s foi escolhido arbitrariamente para a etapa de pirólise enquanto que a atomização foi feita durante 10 s. Utilizou-se cerca de  $1,07 \pm 0,19$  mg de amostra, pesada diretamente na plataforma, para construção das curvas de pirólise e atomização da poli-imida. Para

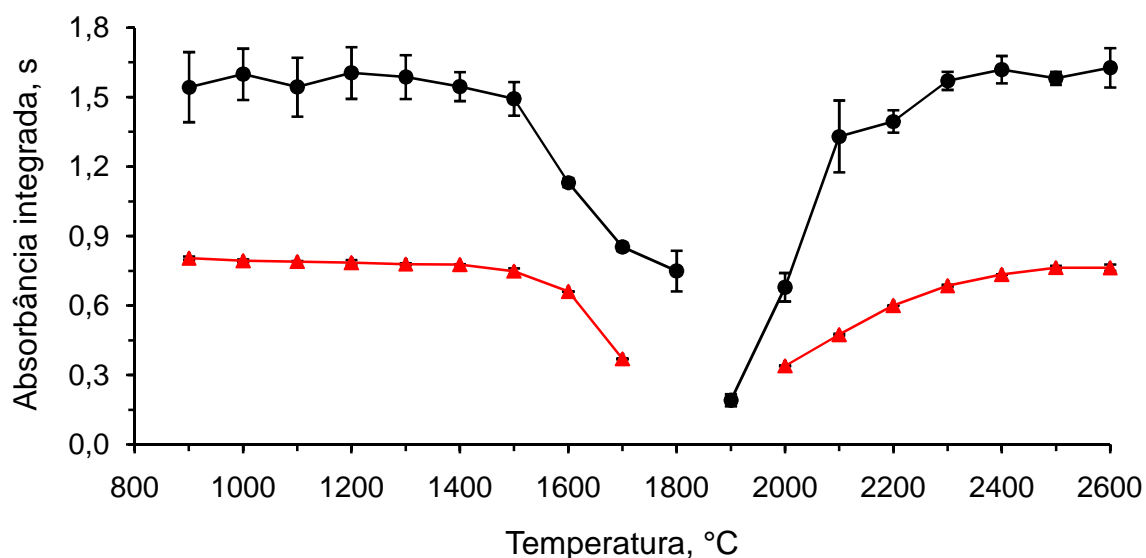
as curvas da solução de referência, alíquotas contendo 1000 pg de Cr foram pipetadas diretamente na plataforma.

As curvas de pirólise para Cr foram obtidas variando-se a temperatura entre 900 e 1800 °C para a amostra e entre 900 e 1700 °C para a solução de referência. O cromo é um elemento refratário e tem a característica de formar carbetos estáveis ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) a altas temperaturas com o carbono do tubo e da plataforma de grafite, portanto, a temperatura de atomização escolhida para construção das curvas de pirólise foi de 2500 °C.<sup>108</sup> A esta temperatura de atomização o sinal analítico para cromo foi totalmente integrado, tanto para amostra quanto para a solução de referência. Estabeleceu-se 1400 °C como temperatura adequada para pirólise da amostra e da solução de referência, porque a esta temperatura não ocorreram perdas significativas de analito na etapa de pirólise. Temperaturas de pirólise entre 900 e 1500 °C apresentaram o maior valor de absorvância integrada, tanto para a amostra quanto para a solução de referência. Perdas de analito foram evidenciadas para ambas as curvas quando se utilizou temperaturas de pirólise superiores a 1500 °C. Portanto, optou-se por utilizar a 1400 °C como temperatura adequada de pirólise, para a amostra e para a solução de referência.

Após a construção das curvas de pirólise, foram estabelecidas as curvas de atomização variando-se a temperatura entre 1900 a 2600 °C para a amostra e entre 2000 e 2600 °C para a solução de referência, sendo que a temperatura de 2500 °C foi considerada adequada para a amostra e solução de referência, ocorrendo integração do sinal analítico nesta temperatura. O sinal não foi completamente integrado em temperaturas de atomização inferiores a 2400 °C, tanto para a amostra quanto para a solução de referência.

---

108. Veillon, C., Guthrie, B. E., Wolf, W. R., *Analytical Chemistry* 52 (1980) 457-459.



**Figura 15.** Curvas de pirólise e atomização para cromo: ● amostra ( $1,05 \pm 0,17$  mg); ▲ solução de referência (alíquota contendo 1000 pg de cromo em  $\text{HNO}_3$  5% v/v). Os valores de absorbância integrada para poli-imida foram normalizados para 1 mg de amostra.

Não foi possível avaliar-se temperaturas de pirólise inferiores a 900 °C, porque no momento da atomização, ocorreram interferências não espectrais, devido à volatilização de componentes da matriz (fumaça), os quais obstruíam o feixe óptico.

Para a amostra, o maior valor de RSD foi de 13% enquanto que o menor valor foi de 1,7%, enquanto que, para a solução de referência, o valor de RSD não foi superior a 1,9%. Para todos os sinais analíticos obtidos, independente da temperatura de pirólise avaliada, a altura do BG não foi superior a 0,2 em absorbância, tanto para amostra quanto para a solução de referência.

#### 4.6.1 Avaliação da faixa linear de calibração para cromo

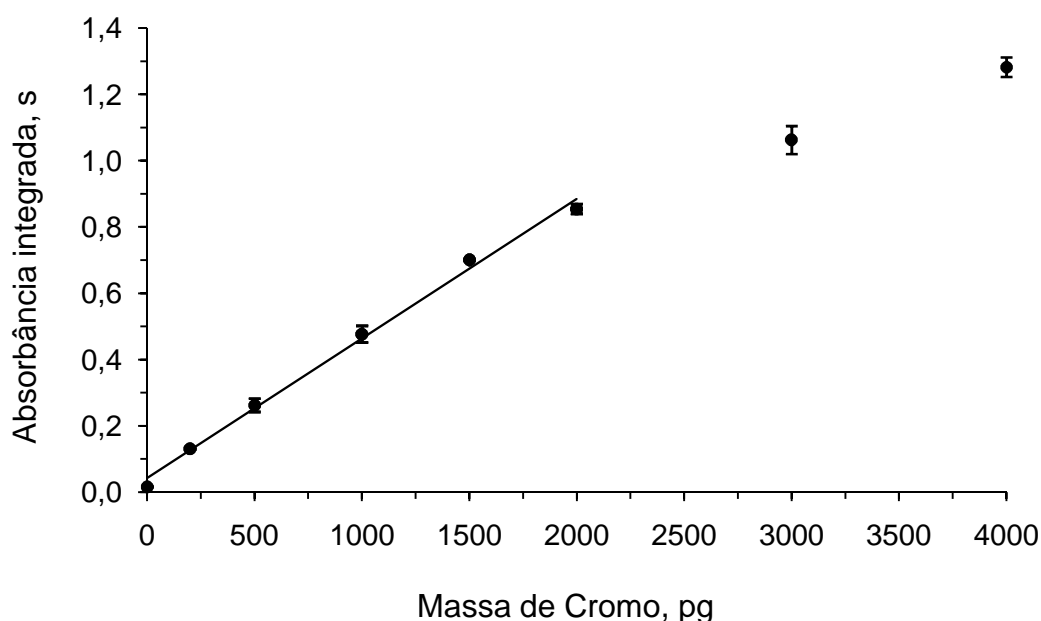
Com base nas curvas de pirólise e atomização, estabeleceu-se o programa de aquecimento descrito na Tabela 9.

Tabela 91.

**Tabela 9.** Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para cromo em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	Tempo, s	Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	5	60	2
Pirólise	1400	20	40	2
Auto-Zero	1400	0	6	0
Atomização	2500	3000	10	0
Limpeza	2550	3000	4	2

A avaliação da faixa linear de calibração do equipamento foi feita variando-se a massa de cromo pipetada entre 200 e 4000 pg (Figura 16) utilizando-se corretor de fundo por efeito Zeeman no modo *2 field* com intensidade do campo magnético (H) em 0,8 T e o comprimento de onda monitorado foi o 357,9 nm (principal).



**Figura 16.** Avaliação da faixa linear de calibração para cromo. LD = 7,0 ng g<sup>-1</sup>, m<sub>0</sub> da faixa linear = 8,08 ± 1,36 pg. Condição utilizada: T<sub>p</sub> = 1400 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C, *2-field dynamic* = 0,8 T.

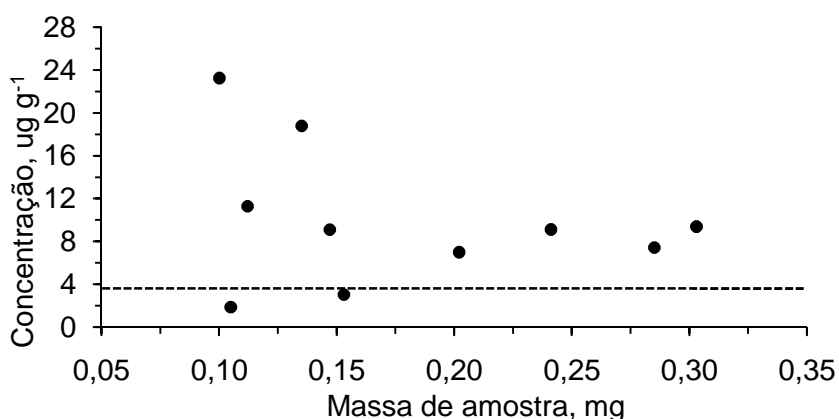
Nestas condições a faixa linear obtida para cromo estava compreendida entre 200 e 2000 pg. A curva de calibração é descrita pela equação de primeiro grau  $y = 0,0004x + 0,042$ , sendo que o termo  $y$  corresponde a absorbância e o termo  $x$  corresponde a massa de cromo em pg. O coeficiente de correlação linear da curva de calibração foi melhor do que 0,995. O LD (3  $\sigma$ , n = 10) obtido para cromo foi de

7,0 ng g<sup>-1</sup> e a média da massa característica na faixa linear de calibração foi de 8,08 ± 1,34 µg.

#### 4.6.2 Avaliação do efeito de massa de amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de cromo por SS-GF AAS

A investigação da quantidade de amostra introduzida no atomizador é um parâmetro de extrema importância que deve ser avaliado, para se obter resultados exatos. Belarra *et al.*<sup>57</sup> investigaram a influência da quantidade de massa de amostra na determinação da concentração de metais por forno de grafite e concluíram que, massas pequenas podem conduzir a resultados superestimados, enquanto que grandes quantidades de amostra podem conduzir a resultados subestimados, mesmo se estiver na faixa linear de calibração.

Neste sentido, a avaliação de massa de amostra e a determinação de Cr em amostra de poli-imida foi feita com a introdução de massas de amostra de poli-imida entre 0,1 e 0,3 mg no atomizador. Este intervalo de massa amostra foi escolhida porque massa de amostra superiores a 0,3 mg não estão fora da faixa linear de calibração. A concentração determinada (Figura 17) apresentou diferença significativa quando comparada com os resultados obtidos por ICP-OES da amostra decomposta por MIC ou SRC.



**Figura 17.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cromo em poli-imida. A linha tracejada representa o valor de referência ( $3,78 \pm 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES.

<sup>57</sup>Belarra, M. A., *et al.* *Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.



Os valores de concentração determinados foram superestimados para as massas de amostra avaliadas. Este efeito da influência da massa de amostra na concentração determinada é igual ao efeito relatado por Belarra *et al.*<sup>57</sup>

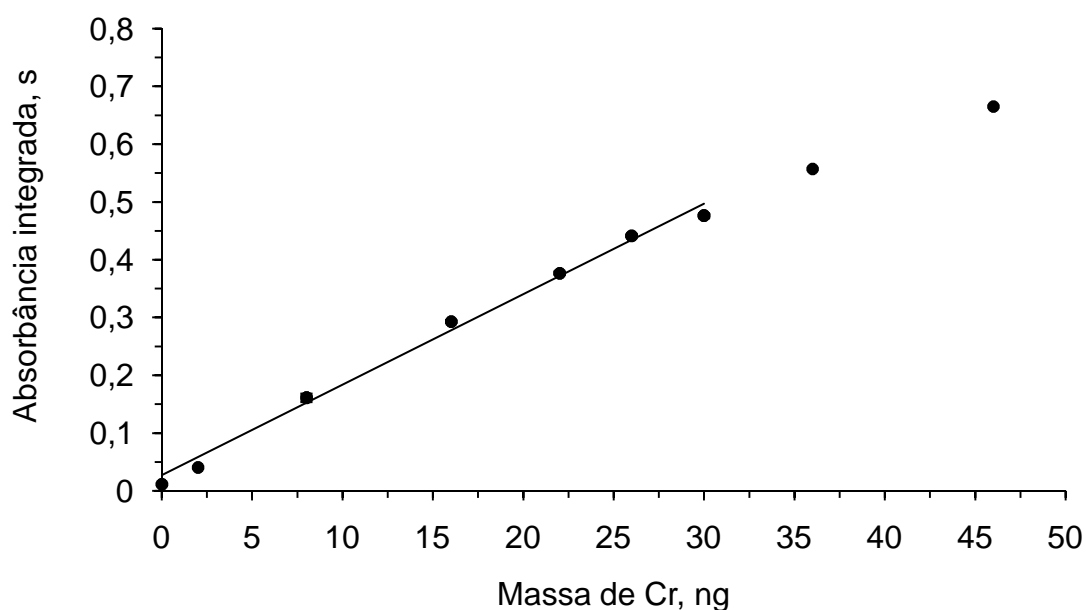
Devido à limitação da faixa linear de calibração, não foram avaliadas quantidades maiores de amostra, portanto, não foi possível determinar a concentração da amostra com exatidão, além de não ter sido evidenciado o efeito de subestimação da concentração em função de massas maiores de amostra. Portanto optou-se por reduzir a sensibilidade do equipamento para que fosse possível introduzir uma quantidade maior de massa de amostra.

#### **4.6.3 Avaliação da faixa linear de calibração para Cromo com sensibilidade reduzida do espectrômetro**

Para redução da sensibilidade optou-se por fazer uso do efeito Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 e 0,8 T). O uso de linhas espectrais secundárias foi avaliado, porém, a redução de sensibilidade não foi suficiente para que fosse possível utilizar-se maior quantidade de massa de amostra. A utilização de fluxo de gás durante a etapa de atomização não foi avaliada porque optou-se por utilizar as condições STPF,<sup>109</sup> na qual recomenda a interrupção do fluxo de gás durante a etapa de atomização. Portanto, a avaliação da faixa linear de calibração foi feita utilizando-se o mesmo programa de aquecimento descrito na Tabela 91. Neste sentido, variou-se a massa de cromo pipetada entre 2 e 46 ng (Figura 18).

---

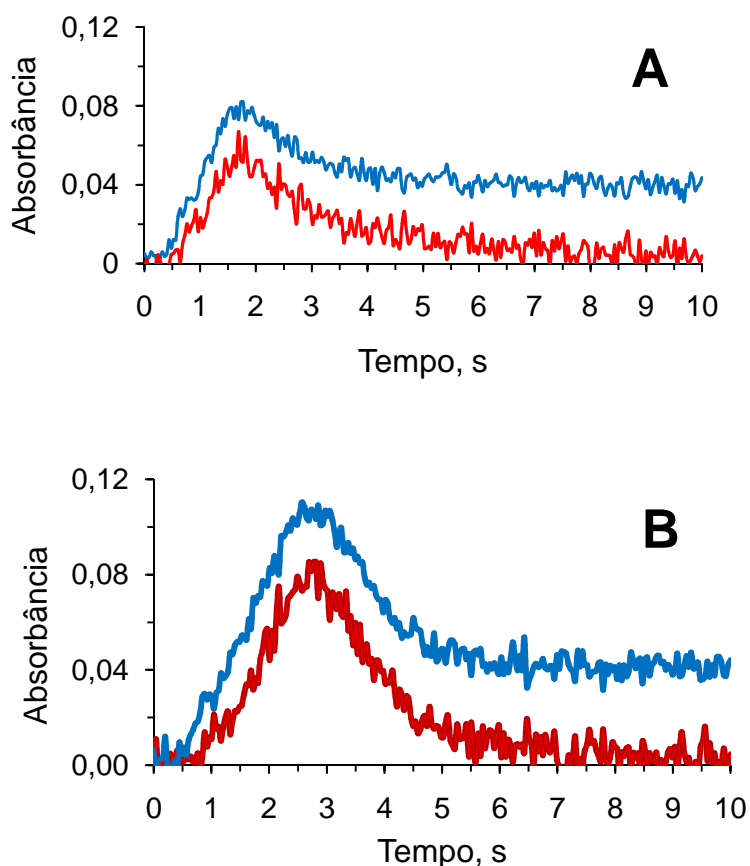
<sup>109</sup>Slavin, W., Manning, D. C., Carnick, G. R., *Atomic spectroscopy journal perkin elmer* 2 (1981) 137-145.



**Figura 18.** Avaliação da faixa linear de calibração para cromo com sensibilidade reduzida. LD = 14,24 ng g<sup>-1</sup>, m0 da faixa linear = 250 ± 22 pg. Condição utilizada: T<sub>p</sub> = 1400 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C, 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T).

A faixa linear para cromo com sensibilidade reduzida do espectrômetro (0,6 T) está compreendida entre 2 e 30 ng de cromo. A equação  $y = 0,015x + 0,027$  descreve a curva de calibração, sendo que **y** corresponde a absorbância e **x** corresponde a massa de cromo em ng. O coeficiente linear foi melhor do que 0,993 e o LD obtido para a determinação de cromo com sensibilidade reduzida foi de 14,4 ng g<sup>-1</sup> (3  $\sigma$ , n = 10), enquanto que, a média da massa característica da faixa linear de calibração foi de 250 ± 22 pg.

Os sinais analíticos de cromo obtidos para amostra e para a solução de referência com a sensibilidade reduzida (0,6 T) estão apresentados na Figura 19. Pode-se observar que os sinais retornaram a linha base e foram completamente integrados em 10 s.

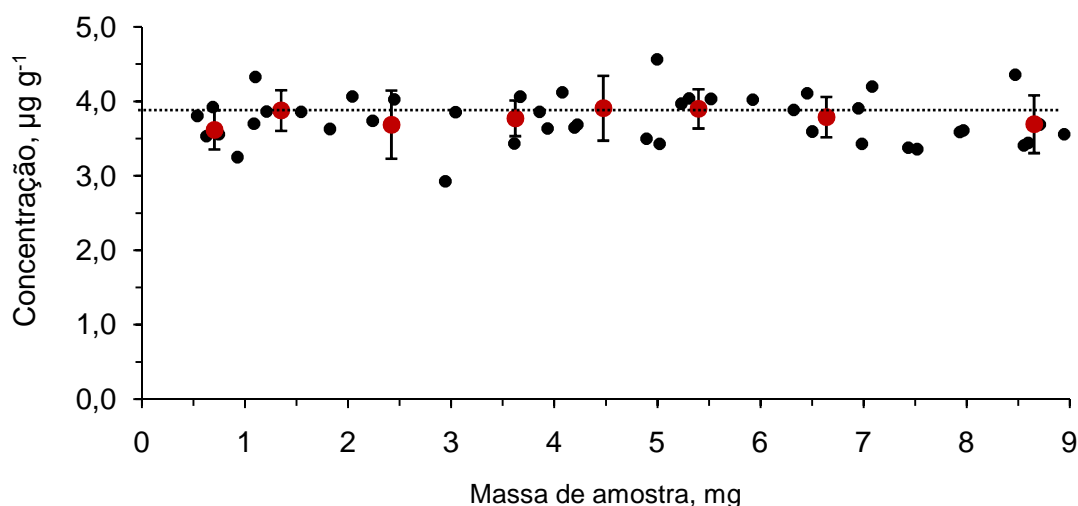


**Figura 19.** Perfil dos sinais de Cr. A) Solução de referência: 10 ng; absorvância integrada: 0,1586 s; 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T). B) Massa de amostra: 3,043 mg; absorvância integrada: 0,2106 s; — Sinal analítico para Cr, — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_a = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3-field dynamic (0,6 - 0,8 T).

Utilizando-se o modo 3 field dynamic (0,6 - 0,8 T), a sensibilidade foi reduzida aproximadamente 38 vezes, quando comparada com a condição de máxima sensibilidade, permitindo a introdução de maior quantidade de amostra. Portanto, a avaliação da influência da massa de amostra para determinação de cromo em poliimida foi feita utilizando-se o modo 3 field dynamic (0,6 - 0,8 T).

#### 4.6.4 Avaliação do efeito da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cromo com redução de sensibilidade do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite

Com a redução de sensibilidade do espectrômetro em aproximadamente 38 vezes, foi possível avaliar-se massas de amostra entre 0,5 e 9 mg (Figura 20) estão compreendidos dentro da faixa linear de calibração. Massas maiores que 9 mg ultrapassam o limite superior da curva de calibração, estando portanto, fora da faixa linear (entre 2 e 30 ng de cromo). Neste sentido, apenas os resultados obtidos dentro da faixa linear de calibração foram levados em consideração.



**Figura 20.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cromo em poli-imida com sensibilidade reduzida do espectrômetro. A linha tracejada representa o valor de referência ( $3,78 \pm 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

De acordo com a figura 20, os resultados individuais de concentração estão distribuídos de modo aleatório em torno da média. Os valores médios de concentração separados por intervalos de massa estão apresentados na Tabela.

**Tabela 10.** Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cromo com sensibilidade reduzida (0,6 T).

Intervalo de massa, mg	Replicatas	Concentração de cromo, $\mu\text{g g}^{-1}$
0 - 1	5	$3,61 \pm 0,26$
1 - 2	5	$3,87 \pm 0,27$
2 - 3	5	$3,69 \pm 0,46$
3 - 4	5	$3,77 \pm 0,24$
4 - 5	5	$3,90 \pm 0,44$
5 - 6	5	$3,90 \pm 0,26$
6 - 7	5	$3,78 \pm 0,27$
8 - 9	5	$3,61 \pm 0,39$

De acordo com a concentração média para cada intervalo de massa avaliado, não houve um efeito de subestimação ou superestimação da concentração com diferentes massas de amostra avaliadas. Os resultados de concentração obtidos para cada intervalo de massa de amostra não apresentam diferença significativa entre si, quando comparados estatisticamente pelo teste ANOVA. A concentração de cromo na amostra de poli-imida, obtida a partir da média das concentrações de cada intervalo, foi de  $3,78 \pm 0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ , valor o qual não apresenta diferença significativa quando comparado com o resultado de referência ( $3,78 \pm 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ , referente à decomposição de 750 mg de amostra por SRC).

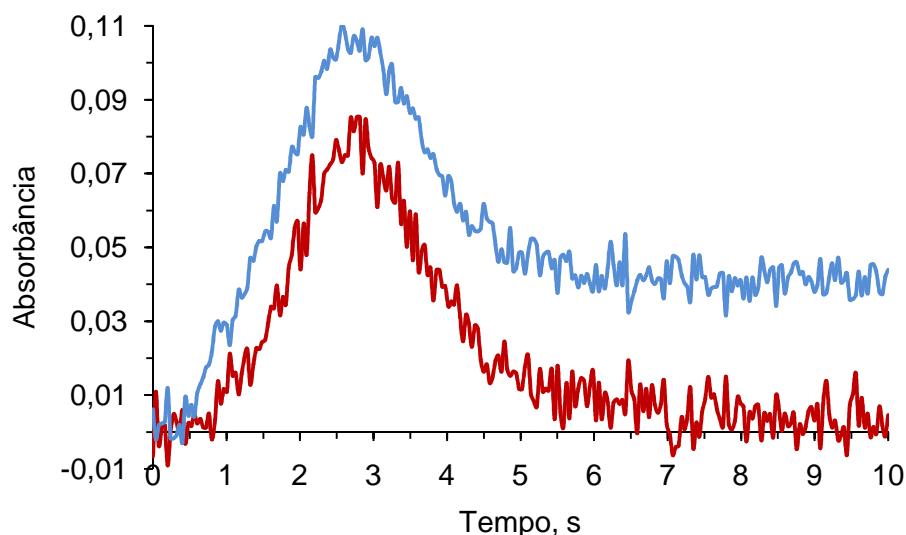
Pode-se concluir que independente da massa de amostra avaliada, o desvio padrão relativo foi inferior a 13% para todos os intervalos, sendo que menores RSD foram obtidos quando se utilizou massas entre 6 e 9 mg. Portanto, é possível determinar a concentração de Cr em poli-imida por SS-GF AAS, com sensibilidade reduzida do espectrômetro (0,6 T), utilizando-se uma ampla faixa de massa de amostra (0,5 e 9 mg).

Foram realizados ensaios de recuperação para cromo (n:15), pipetando-se uma alíquota de 5 ng sobre a amostra ( $1,15 \pm 0,57$  mg). Foram obtidas recuperações entre 89% e 115%, sendo que a média das recuperações foi de  $101 \pm 5\%$ . Estes resultados corroboram para a confirmação da possibilidade utilizar-se a SS-GF AAS para determinação de Cr em amostra de poli-imida.

#### 4.6.5 Aplicação da SS-GF AAS para determinação de cromo em amostra de poli-imida PMDA-ODA

O procedimento desenvolvido por SS-GF AAS para determinação de cromo foi aplicado para a amostra de poli-imida PMDA-ODA, sendo que a concentração foi estimada a partir da média de 15 determinações, monitorando-se o comprimento de onda principal (357,9 nm) e utilizando-se o recurso de redução de sensibilidade do espectrômetro (modo 3 *field dynamic*).

Não foi observado influência da massa de amostra na determinação de cromo para a poli-imida BTDA-TDI/MDI, portanto, diferentes massas ( $2,66 \pm 1,04$  mg) da poli-imida PMDA-ODA foram utilizadas. A Figura 21 ilustra o perfil de absorção obtido para as determinações de cromo em amostra de poli-imida PMDA-ODA.

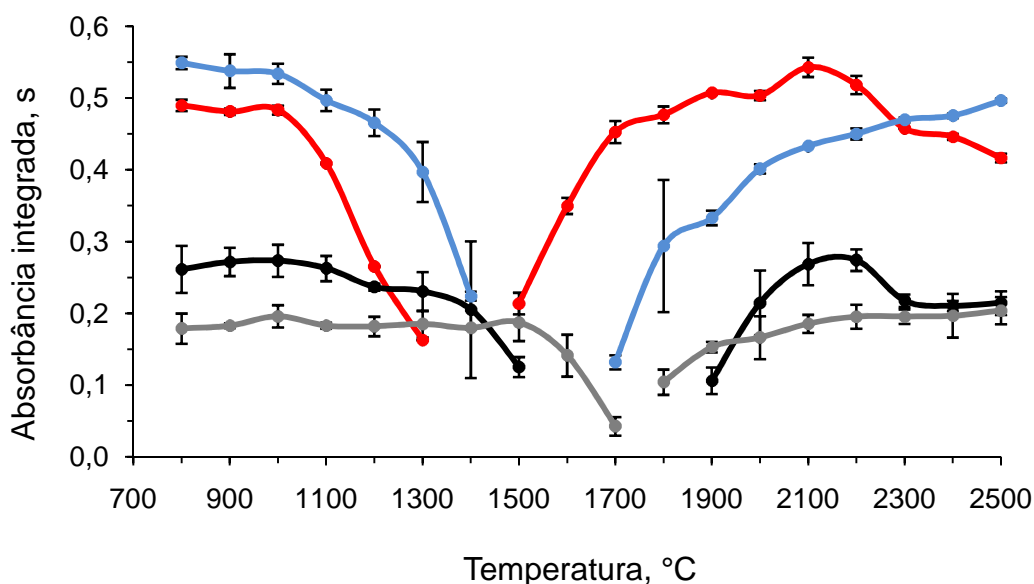


**Figura 21.** Perfil do sinal de Cr para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 2,923 mg; absorvância integrada: 0,2023 s. — Sinal analítico para Cr, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1400$  °C e  $T_a = 2500$  °C, 3-*field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

A concentração de cromo determinado para amostra de poli-imida PMDA-ODA foi de  $0,10 \pm 0,02$   $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os sinais analíticos para todas as massas de amostra avaliadas foram completamente integrado, sendo que todas as massas de amostra determinadas estavam dentro da faixa linear de calibração para a técnica de SS-GF AAS. As alturas de BG para as determinações de cromo foram inferiores a 0,5 de absorvância, valor o qual é corrigido com eficiência pelo corretor Zeeman.

#### 4.7 Curva de pirólise e atomização para cobre

Para a construção das curvas de pirólise e atomização (Figura 22) para determinação de Cu em poli-imida, foram utilizados aproximadamente  $4,51 \pm 0,36$  mg de amostra, enquanto que, para as curvas da solução de referência, foram utilizadas alíquotas contendo 1000 pg de cobre.



**Figura 22.** Curvas de pirólise e atomização para cobre: ● poli-imida; ● solução aquosa (alíquota contendo 1000 pg de cobre, em HNO<sub>3</sub> 5 % v/v); ● poli-imida + 5 µg Pd; ● solução aquosa + 5 µg Pd (alíquota contendo 1000 pg de cobre + 5 µg de Pd, em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorbância para amostra foram normalizados para 5 mg de amostra.

Monitorou-se o comprimento de onda de 324,8 nm e para a correção do sinal de fundo, foi utilizado o efeito Zeeman no modo *2 field* com intensidade do campo magnético de 0,8 T. Os tempos de pirólise (40 s) e atomização (10 s) foram escolhidos arbitrariamente e o uso de Pd como modificador químico foi avaliado. Neste sentido, foram construídas curvas de pirólise e atomização para amostra e solução de referência com e sem o uso de Pd (5 µg) como modificador químico. As curvas de pirólise e atomização foram feitas com  $4,51 \pm 0,36$  mg de amostra e os resultados foram normalizados para 5 mg de amostra.

Para a construção da curva de pirólise para a solução de referência sem modificador químico, variou-se a temperatura entre 800 a 1300 °C, mantendo a atomização constante em 2200 °C. Para a amostra (sem modificador químico) a curva de pirólise foi confeccionada avaliando-se a temperatura desta etapa entre 800 e 1500 °C, mantendo a atomização fixa em 2200 °C. A temperatura de 900 °C foi considerada adequada para a pirólise porque nesta temperatura, os sinais analíticos (absorbância integrada) foram totalmente integrados tanto para a amostra quanto para a solução de referência. Além disto, a esta temperatura, o valor de absorbância integrada é máximo e não há perda de analito.

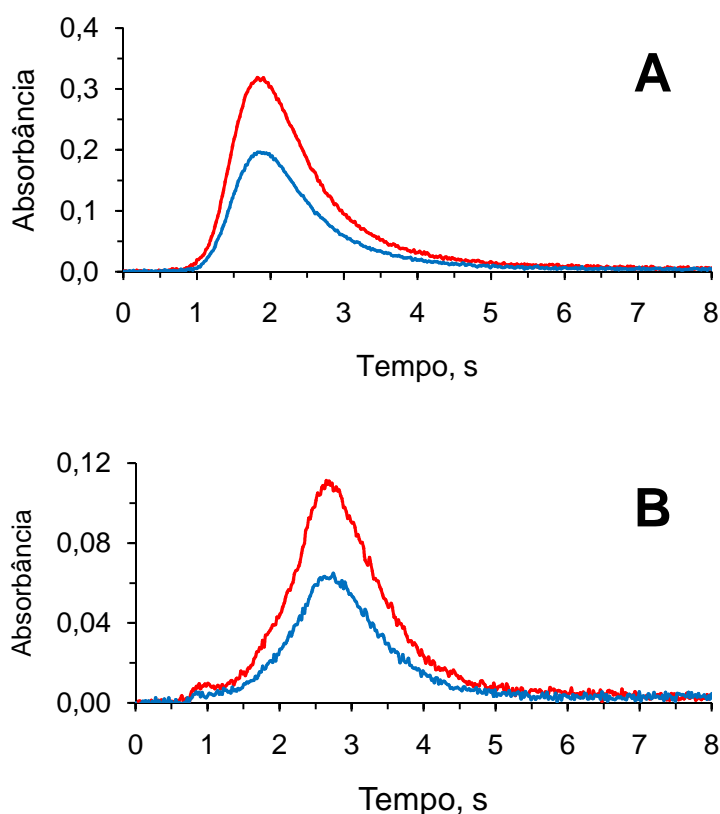
As curvas de pirólise para a amostra na presença de 5 µg de Pd como modificador químico, foram obtidas variando-se a temperatura entre 800 e 1700 °C, mantendo a temperatura de atomização fixa em 2300 °C. Foi constatado que entre 800 e 1500 °C não ocorreram perdas de analito porque a absorbância integrada (normalizada para 5 mg de amostra) foi máxima para esta faixa de temperatura. A partir de 1600 °C, o valor de absorbância integrada diminuiu devido à perda de analito durante a etapa de pirólise. Para a obtenção das curvas de pirólise para solução de referência com modificador químico (5 µg de Pd), foram avaliadas temperaturas entre 800 e 1500 °C, sendo que, o perfil da curva de pirólise foi semelhante ao perfil da curva de pirólise obtida para a solução de referência sem o uso de modificador químico.

Com base nestas curvas de pirólise (amostra e solução de referência) com modificador químico, a temperatura de 900 °C foi considerada adequada para o programa de aquecimento, enquanto que para as curvas de pirólise obtidas para a amostra e solução de referência sem modificador químico, a temperatura de 900 °C foi considerada adequada. Nestas condições descritas os sinais analíticos retornaram a linha base e foram completamente integrados.

As curvas de atomização para a solução de referência e para a amostra, sem modificador químico, foram construídas mantendo-se a temperatura de pirólise fixa em 900 °C. Para a curva de atomização da amostra, variou-se a temperatura de atomização entre 1900 e 2500 °C, sendo que o sinal analítico começou a ser integrado completamente a partir de 2000 °C. Entre 1900 e 2200 °C a absorbância integrada foi máxima para a curva de atomização da amostra. Para a solução de referência a atomização foi avaliada, variando-se a temperatura entre 1500 e 2500



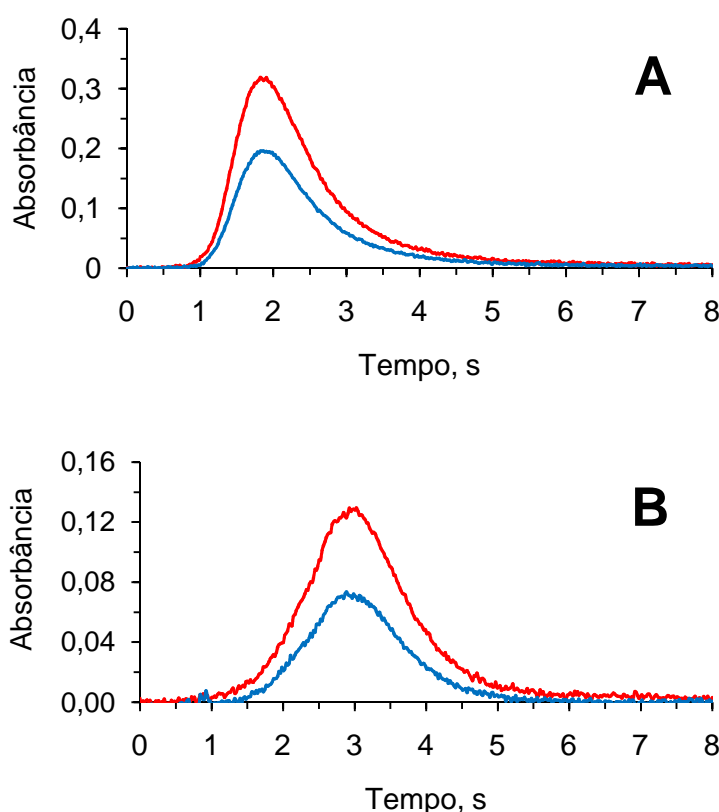
°C, sendo que o sinal analítico foi completamente integrado a partir de 1800 °C e as absorvâncias integradas máxima foram obtidas para temperaturas entre 2000 e 2100 °C. A mínima temperatura de atomização considerada adequada foi de 2200 °C, sendo que a esta temperatura, a absorvância integrada foi máxima para ambas as curvas e o sinal analítico foi completamente integrado. A Figura 23 ilustra o perfil de absorção para cobre, na melhor condição de pirólise e atomização (900 e 2200 °C, respectivamente) para amostra e solução de referência.



**Figura 23.** Perfil dos sinais de Cu para amostra e solução de referência sem modificador químico. A) Solução de referência: 1000 pg; absorvância integrada: 0,4856 s. B) Massa de amostra: 4,365 mg; absorvância integrada: 0,1873 s. — Sinal analítico para Cu, — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ °C}$  e  $T_a = 2200\text{ °C}$ , 2-field (0,8 T);

Para a confecção das curvas de atomização para a solução de referência e para a amostra, com Pd como modificador químico, a temperatura de pirólise utilizada foi de 900 °C. Para a curva de atomização da amostra, variou-se a temperatura de atomização entre 1800 e 2500°C, sendo que o sinal analítico começou a ser integrado completamente a partir de 2200 de temperatura e, a

absorbância integrada foi máxima entre 2200 e 2500 °C. A temperatura de atomização para a solução de referência avaliada variando-se a temperatura entre 1700 e 2500 °C, sendo que o sinal analítico foi completamente integrado a partir de 2200 °C e a absorbância integrada máxima foi obtida para temperaturas entre 2200 e 2500 °C. A atomização considerada adequada para a amostra e para a solução de referência foi de 2300 °C, sendo que a esta temperatura a absorbância integrada foi máxima para ambas as curvas e o sinal analítico foi completamente integrado (Figura 24).



**Figura 24.** Perfil dos sinais de Cu com 5 µg de Pd.. A) Solução de referência (1000 µg); B) Amostra (4,465 mg). — Sinal analítico para Cu, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ °C}$  e  $T_a = 2300\text{ °C}$ ,  $2\text{-field}$  (0,8 T).

Comparando-se as curvas de pirólise para a solução de referência (com e sem Pd), pode-se observar que o Pd teve pouca influência na estabilização do Cu. Por outro lado, quando se compara as curvas de pirólise da amostra (com e sem Pd), pode-se observar que, quando adicionado a amostra, o Pd exerceu influência na estabilização do Cu até temperatura de 1500 °C.

Para a curva de atomização da solução de referência com Pd, temperaturas inferiores a 2100 °C não foram eficientes para obter o sinal analítico completamente integrado, enquanto que quando não se fez uso do Pd, a integração foi completa a partir de 1700 °C. Neste sentido, pode-se afirmar que o Pd estabilizou termicamente o analito, dificultando o processo de atomização em baixas temperaturas para a solução de referência. Por outro lado, quando se compara as curvas de atomização da amostra (com e sem Pd) este fenômeno é menos pronunciado. A diferença entre as curvas obtidas para a amostra consiste apenas no intervalo de temperatura no qual a absorvância integrada é máxima. Porém, observando-se as curvas de pirólise e atomização (amostra e solução de referência), pode-se concluir que o uso de Pd como modificador químico não é necessário para determinação de Cu em amostra de poli-imida.

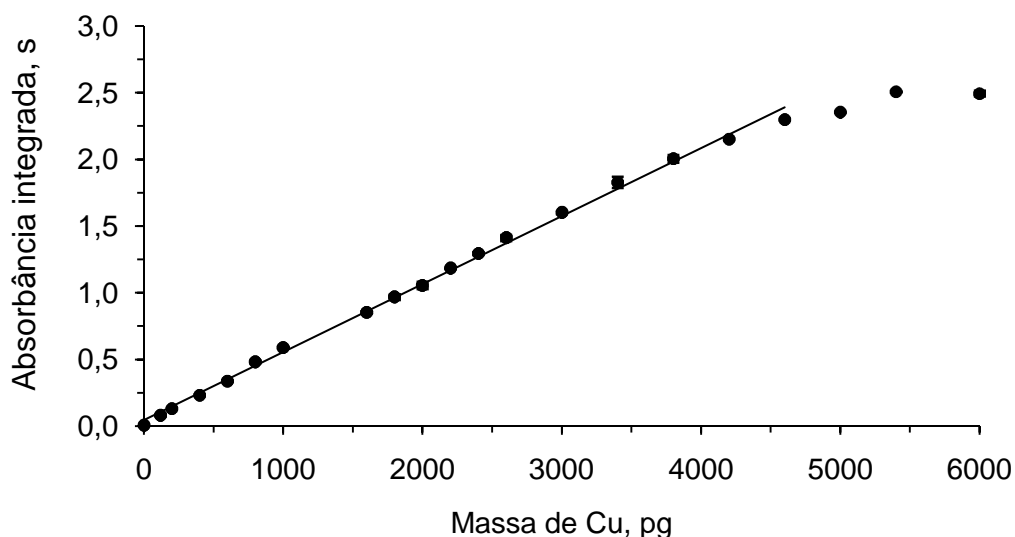
#### 4.7.1 Avaliação da faixa linear de calibração para cobre sem modificador químico

Com base nas curvas de pirólise e atomização para amostra e para a solução de referência sem modificador químico, a pirólise a 900 °C e a atomização a 2200 °C foi considerada adequada para amostra e solução de referência. A Tabela 11 resume o programa de aquecimento utilizado para a avaliação da faixa linear de calibração e para determinação da concentração de cobre nas amostras de poli-imida. Não foi utilizada etapa de limpeza no programa de aquecimento porque não foi observado efeito de memória.

**Tabela 11.** Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para determinação de cobre em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	Tempo, s	Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	5	60	2
Pirólise	900	20	40	2
Auto-Zero	900	0	6	0
Atomização	2200	3000	8	0

Para a confecção da curva de calibração sem o uso de modificador químico, foram avaliadas massas de cobre entre 120 e 6000 pg de cobre, sendo que a faixa linear de calibração está compreendida entre 120 a 4600 pg de Cu (Figura 25).

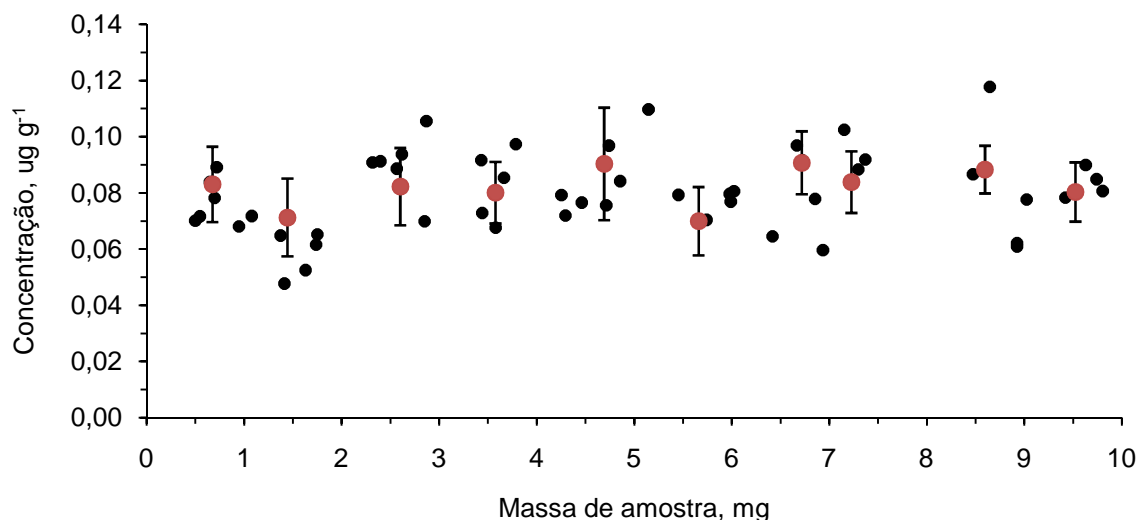


**Figura 25.** Avaliação da faixa linear de calibração para cobre. LD =  $0,76 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $m_0$  da faixa linear =  $7,9 \pm 0,61 \text{ pg}$ . Condição utilizada:  $T_p = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2-field (0,8 T).

O coeficiente linear foi melhor do que 0,997 e a equação  $y = 0,0451x + 0,0005$  descreve a curva de calibração, sendo que o termo  $y$  corresponde a absorbância e termo  $x$  corresponde a massa de cobre em pg. O LD obtido foi de  $0,76 \text{ ng g}^{-1}$  ( $3 \sigma$ ,  $n = 10$ ) e a média da massa característica dos pontos da curva de calibração foi de  $7,9 \pm 0,61 \text{ pg}$ .

#### 4.7.2 Avaliação do efeito da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de cobre por SS-GF AAS sem modificador químico

Inicialmente, foi avaliada a influência da massa de amostra na determinação de cobre sem o uso de modificador químico (Figura 26). Portanto, massas de amostra entre 0,5 e 10 mg foram introduzidas no atomizador, sendo que a absorbância integrada obtida para massas de amostra entre 1,4 mg e 9 mg estiveram compreendidas na faixa linear de calibração.



**Figura 26.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de cobre em poli-imida sem modificador químico por SS-GF AAS. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

Os resultados individuais de concentração (Figura 26) estão distribuídos de modo aleatório em torno da média. Os resultados médios de concentração separados por intervalos de massa estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Avaliação da concentração por intervalo de massa, na determinação de cobre em amostra de poli-imida, sem modificador químico.

Intervalo de massa, mg	Replicatas	Concentração de cobre, $\mu\text{g g}^{-1}$
1 - 2	6	$0,077 \pm 0,003$
2 - 3	6	$0,072 \pm 0,014$
3 - 4	5	$0,080 \pm 0,011$
4 - 5	5	$0,087 \pm 0,021$
5 - 6	5	$0,070 \pm 0,012$
6 - 7	5	$0,091 \pm 0,011$
8 - 9	5	$0,085 \pm 0,010$
9 - 10	5	$0,088 \pm 0,008$

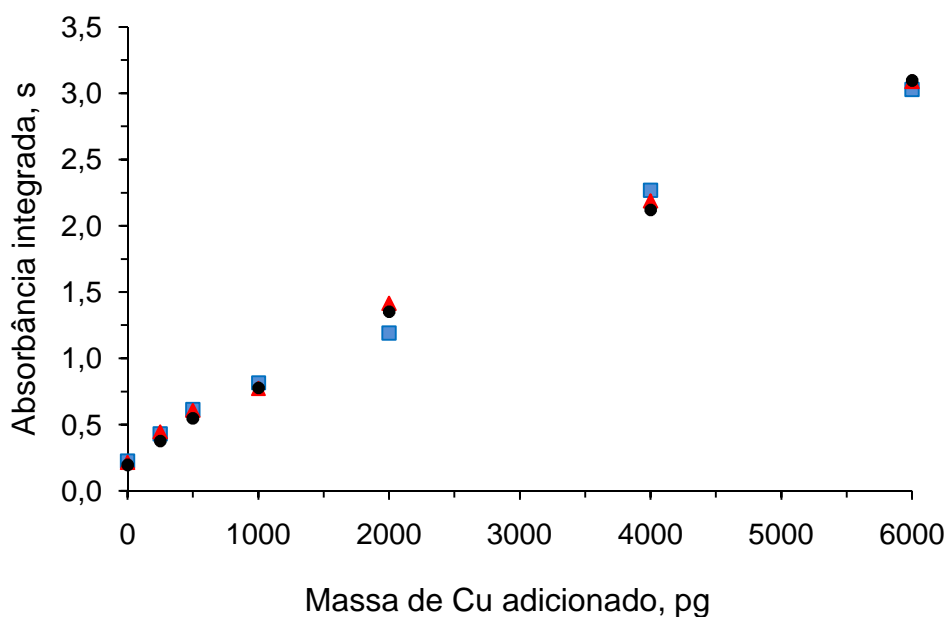
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, a massa de amostra não influenciou a determinação da concentração de cobre (sem Pd) em amostra de poli-imida. Os resultados de concentração obtidos para cada intervalo de

massa de amostra não apresentam diferença significativa entre si, quando comparados estatisticamente pelo teste ANOVA. A concentração determinada por SS-GF AAS de cobre na amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) foi de  $0,082 \pm 0,007 \mu\text{g g}^{-1}$ . Este resultado não foi comparado com nenhum outro valor de referência, porque a concentração foi inferior do limite de quantificação obtido tanto para MIC quanto para SRC ( $LQ_{\text{SRC}} = 0,94 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $LQ_{\text{MIC}} = 1,01 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Complementarmente, foi realizado um ensaio de recuperação por SS-GF AAS (15 replicatas) sem o uso de modificador químico, nos quais uma alíquota de solução de referência de cobre (1000 pg) foi pipetada sobre a amostra ( $5,09 \pm 0,68$  mg) a qual foi submetida ao programa de aquecimento. Foram obtidas recuperações entre 86 e 136%, sendo que a média de recuperações foi de  $103 \pm 15\%$ , o que indica que não houve perda de analito durante a etapa de pirólise.

#### **4.7.3 Avaliação da curva de adição para determinação de cobre em amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI)**

Como a concentração de cobre na amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI está abaixo do LQs obtidos por ICP-OES para as decomposições por MIC e SRC ( $LQ_{\text{SRC}} = 0,94 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $LQ_{\text{MIC}} = 1,01 \mu\text{g g}^{-1}$ ), optou-se por confeccionar 3 curvas de adição de analito sobre a amostra para que fosse possível a comparação com os resultados obtidos por SS-GF AAS (Figura 27). Para a construção das curvas de adição não foi utilizado Pd como modificador químico. Neste sentido, utilizou-se  $8,02 \pm 0,05$  mg de amostra e variou-se a massa de cobre entre 250 e 6000 pg, a qual foi pipetada diretamente sobre a amostra.



**Figura 27.** Curvas de adição para cobre. Os símbolos ■, ▲, ● representam as curvas de adição de analito (curvas 1, 2 e 3 respectivamente). Massa de amostra =  $8,02 \pm 0,05$  mg, massa de cobre adicionado = entre 250 e 6000 pg,  $T_p = 900$  °C,  $T_a = 2200$  °C.

Para cada curva de adição foi obtida uma equação de primeiro grau, sendo que os termos **y** correspondem à absorbância e os termo **x** correspondem a massa de cobre em pg.

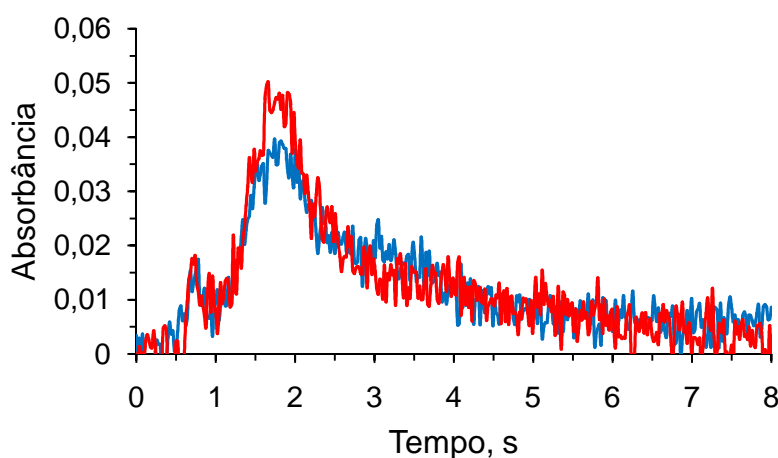
- 1) ■  $y = 0,000462x + 0,3163$
- 2) ▲  $y = 0,000466x + 0,3305$
- 3) ●  $y = 0,000471x + 0,2849$

Igualando-se o termo **y** = 0 para as 3 equações e considerando-se a massa de amostra de, obtém 3 resultados de concentração, sendo que a média destes resultados corresponde a  $0,083 \pm 0,007$   $\mu\text{g g}^{-1}$ , valor o qual não apresentaram diferença significativa quando comparados estatisticamente pelo teste ANOVA com os resultados obtidos pela quantificação direta (calibração com solução aquosa) por SS-GF AAS. Neste sentido, pode-se afirmar que o uso da técnica de SS-GF AAS é adequado para determinação de cobre em amostra de poli-imida.

#### 4.7.4 Aplicação da SS-GF AAS para determinação de cobre em amostra de poli-imida PMDA-ODA

O método desenvolvido SS-GF AAS para determinação de cobre em poli-imida foi aplicado para a amostra de poli-imida PMDA-ODA, e a concentração foi estimada a partir da média de 15 determinações. Para a determinação, monitorou-se o comprimento de onda de 324,8 nm e com o corretor de fundo no modo 2 *field* (0,8 T). Não foi utilizado modificador químico para esta aplicação porque durante o desenvolvimento do método, foi comprovado que o uso de Pd é desnecessário para determinação de cobre em amostra de poli-imida.

Quando não se utilizou Pd como modificador químico, não foi observada influência da massa de amostra na determinação da concentração de cobre. Portanto, utilizou-se diferentes massas ( $2,16 \pm 0,17$  mg) da poli-imida PMDA-ODA para determinar a concentração de cobre. A Figura 28 ilustra o perfil de absorção obtido para as determinações de cobre em amostra de poli-imida PMDA-ODA.



**Figura 28.** Perfil do sinal de Cu para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 1,633 mg; absorbância integrada: 0,09732 s. — Sinal analítico para Cu, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900$  °C e  $T_a = 2200$  °C,  $H = 0,8$  T.

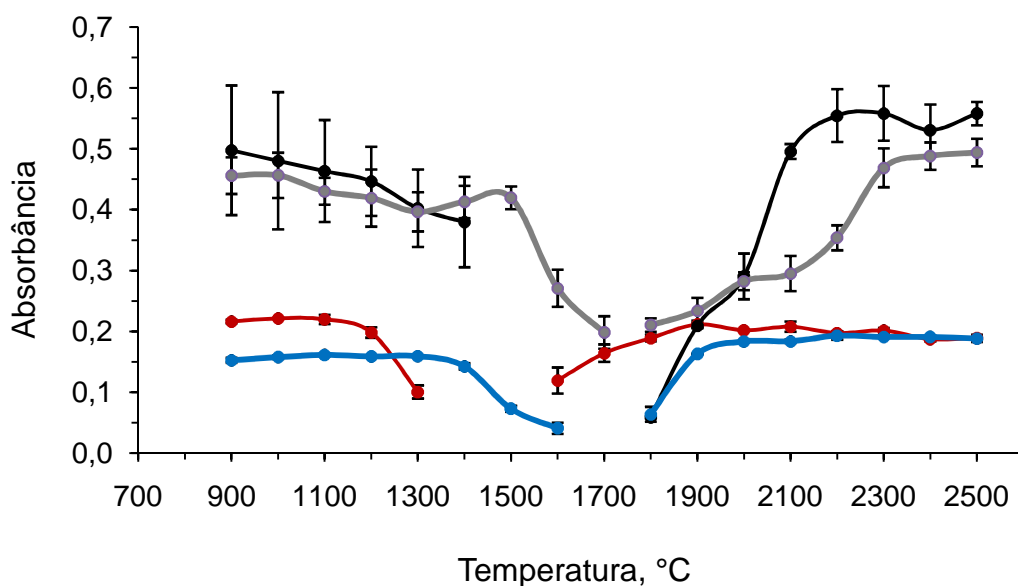
A concentração determinada de cobre para a amostra de poli-imida PMDA-ODA foi de  $0,010 \pm 0,002$   $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os sinais analíticos obtidos para todas as massas de amostra avaliadas foi completamente integrado. Os resultados obtidos estavam dentro da faixa linear de calibração para a técnica de SS-GF AAS. As alturas de BG



para as determinações de cobre foram inferiores a 0,2 de absorvância, valor o qual é corrigido com eficiência pelo corretor Zeeman.

#### 4.8 Curva de pirólise e atomização para manganês

Foram avaliadas as curvas de pirólise e atomização para manganês com e sem Pd como modificador químico. Estas curvas (Figura 29) foram confeccionadas para amostra e para solução de referência, monitorando-se o comprimento de onda de 279,5 nm e utilizando-se o corretor de fundo por efeito Zeeman no modo 2 *field* (0,8 T). Os resultados de absorvância integrada para a amostra foram normalizados para 1 mg. Os tempos de pirólise e atomização foram escolhidos arbitrariamente, sendo estes 40 e 8 s, respectivamente.



**Figura 29.** Curvas de pirólise e atomização para manganês: ● poli-imida; ● solução aquosa (alíquota contendo 100 pg de cobre em HNO<sub>3</sub> 5% v/v); ● poli-imida + 5 µg de Pd (dissolvido em água); ● solução aquosa + 5 µg de Pd. Os valores de absorvância para a amostra foram normalizados para 1 mg de amostra.

Para a construção das curvas de pirólise e atomização para a amostra sem modificador químico, foram utilizada massas de  $1,09 \pm 0,18$  mg, enquanto que para as curvas de pirólise e atomização da amostra com modificador químico (5 µg Pd) foram construídas utilizando-se massas de  $1,55 \pm 0,16$  mg. Para a construção das

curvas de pirólise e atomização da solução de referência, com e sem modificador químico, foram utilizadas alíquotas contendo 100 pg de Mn.

A curva de pirólise para amostra sem modificador químico foi construída, variando-se a temperatura entre 800 e 1400 °C, mantendo constante a temperatura de atomização em 2200 °C. Constatou-se que a absorvância integrada obtida para cada um destes pontos foi diminuindo conforme a temperatura de pirólise era aumentada, indicando que estava ocorrendo perda de analito durante a etapa de pirólise. Temperaturas inferiores a 800 °C não foram avaliadas devido à volatilização de componentes da matriz (fumaça) durante a etapa de atomização, obstruindo o feixe óptico. Para a obtenção da curva de pirólise da solução de referência, foi avaliada a temperatura de pirólise entre 900 e 1300°C, mantendo a temperatura de atomização em 2200 °C, sendo que o máximo sinal de absorvância se manteve constante até 1100 °C.

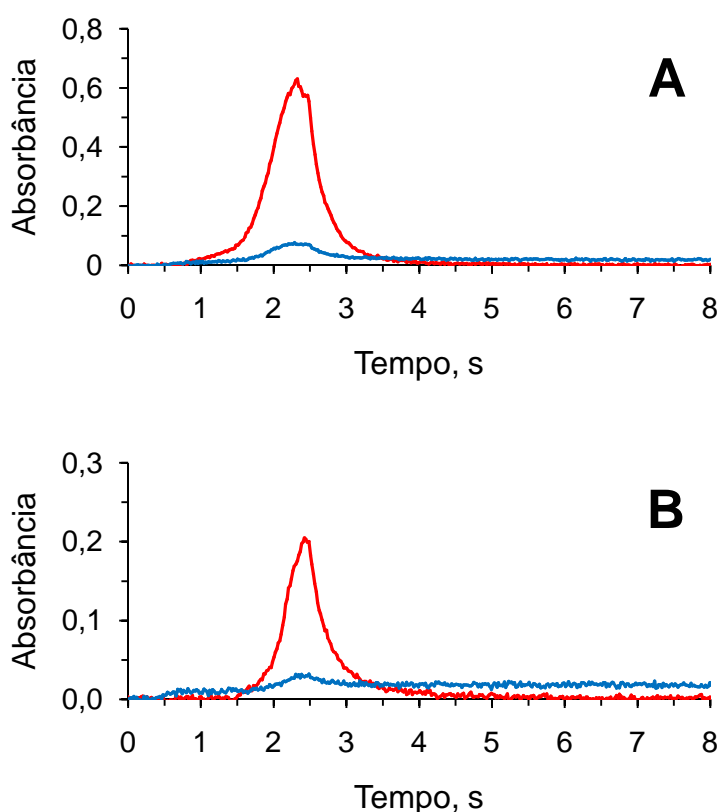
A curva de pirólise para a solução de referência com modificador químico foi avaliada variando-se a temperatura desta etapa entre 900 e 1600 °C, mantendo a temperatura de atomização em 2300 °C. Constatou-se que temperaturas de pirólise entre 800 e 1400 °C apresentaram os maiores valores de absorvância integrada. Para a amostra, a curva de pirólise com Pd como modificador químico foi avaliada variando-se a temperatura entre 800 e 1700 °C, mantendo-se a temperatura de atomização em 2300 °C. Pode-se observar para amostra que temperaturas de pirólise entre 900 e 1500 °C apresentaram a absorvância integrada máxima, indicando que não houve perda de analito durante a etapa de pirólise.

Para construção da curva de atomização da amostra sem modificador químico, manteve-se constante a temperatura de pirólise em 800 °C e variou-se a temperatura de atomização entre 1800 e 2500 °C. Para a solução de referência (sem modificador químico) a curva de atomização foi construída, mantendo-se constante a temperatura de pirólise em 1000 °C e variando-se a temperatura de atomização entre 1600 e 2500 °C, sendo que o máximo de absorvância está entre 1900 e 2500 °C.

As curvas de atomização na presença de Pd como modificador químico foram confeccionadas para a amostra e para a solução de referência, variando-se a temperatura entre 1800 e 2500 °C, mantendo-se a temperatura de pirólise constante em 1300 °C. Para a solução de referência, a absorvância integrada foi máxima para

temperaturas acima de 2000 °C enquanto que para a amostra, as máximas absorvâncias integradas estão compreendida entre 2300 e 2500 °C.

O uso de Pd como modificador químico para Mn foi eficiente para estabilizar o analito e permitiu o uso de temperaturas de pirólise de até 1300 °C, possibilitando assim eliminação da matriz com maior eficiência, sem perdas perda de analito. Neste sentido, para determinação de Mn em amostra de poli-imida, o uso de Pd como modificador químico foi indispensável. A Figura 30 ilustra o perfil obtido para os sinais analíticos de Mn para amostra e solução de referência



**Figura 30.** Perfil dos sinais de Mn com 5  $\mu\text{g}$  de Pd. A) Massa de amostra: 0,984 mg; absorvância integrada: 0,547 s B) Massa de Mn: 300 pg; absorvância integrada: 0,5407 s — Sinal analítico para Mn; — BG. 589,0 nm; 2 *field* (0,8 T). Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H = 0,8\text{ T}$ .

#### 4.8.1 Avaliação da faixa linear de calibração para manganês na presença de Pd como modificador químico

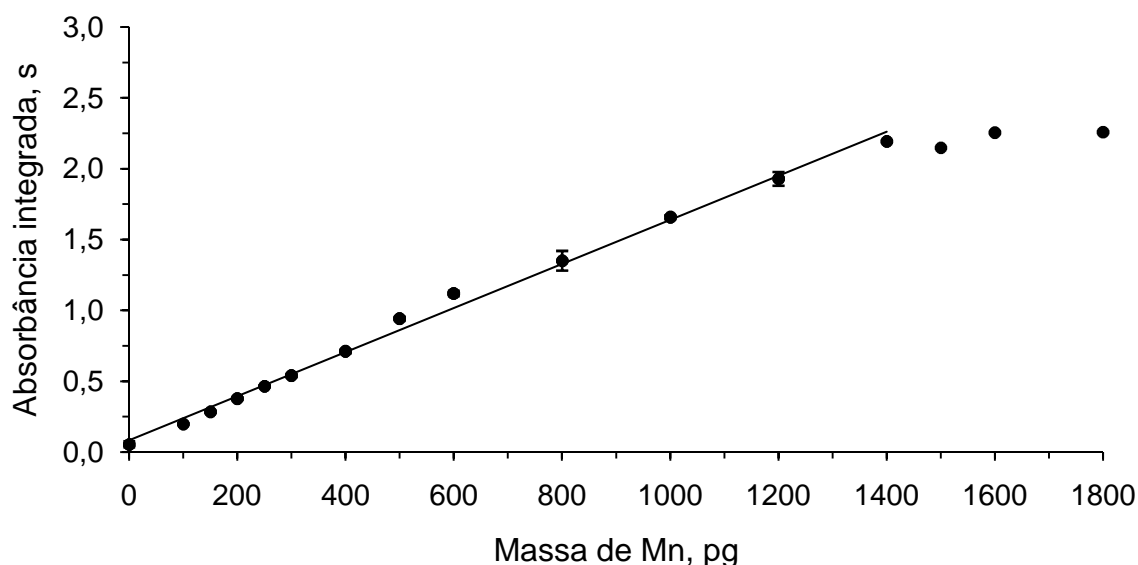
Com base nas curvas de pirólise e atomização, pode-se concluir que o uso de Pd é indispensável para a determinação de Mn em amostra de poli-imida. Este

modificador estabiliza o analito presente na amostra durante a etapa de pirólise até temperaturas de pirólise de 1500 °C, permitindo que a matriz seja eliminada durante esta etapa reduzindo, por consequência, sua influência durante a etapa de atomização. Entretanto, para a solução de referência, o Mn é estabilizado termicamente até temperatura de pirólise de 1400 °C. Neste sentido, como condição de compromisso, utilizou-se 1300 °C para a etapa pirólise porque a esta temperatura não ocorrem perdas de analito para a amostra ou solução de referência. A temperatura de atomização considerada adequada para o programa de aquecimento foi de 2300 °C porque a esta temperatura o sinal analítico foi completamente integrado e a absorvância integrada foi máxima, para a amostra e para a solução de referência. A Tabela 13 resume o programa de aquecimento utilizado para calibração e determinação de manganês na amostra de poli-imida na presença de Pd como modificador químico.

**Tabela 13.** Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração para determinação de Mn em amostra de poli-imida por SS-GF AAS com Pd como modificador químico.

Etapa	Temperatura, °C	Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	Tempo, s	Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	5	60	2
Pirólise	1300	20	40	2
Auto-Zero	1300	0	6	0
Atomização	2300	2000	10	0
Limpeza	2400	3000	4	2

A faixa linear de calibração para manganês (Figura 31) foi avaliada fazendo-se uso de 5 µg de Pd. A massa de Mn pipetada foi variada entre 100 e 2000 pg, sendo que a faixa linear obtida esteve compreendida entre 100 e 1400 pg de Mn.

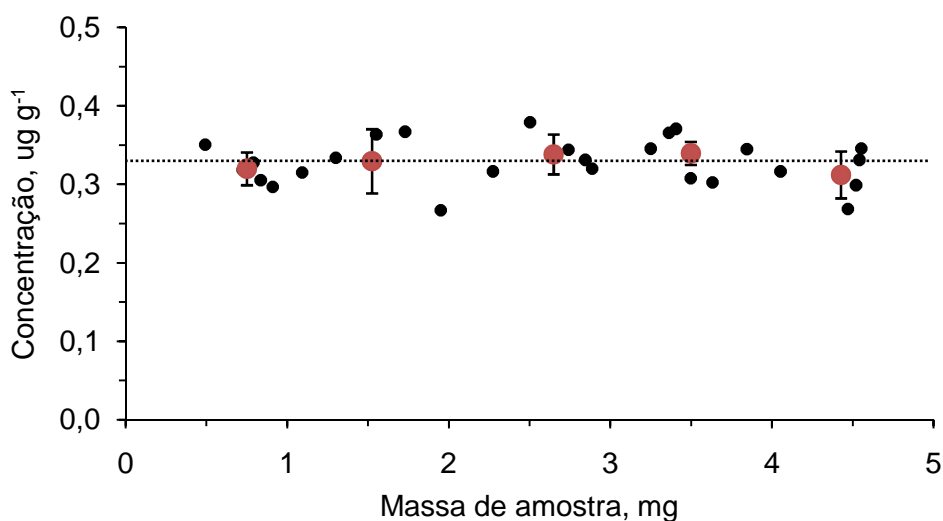


**Figura 31.** Avaliação da faixa linear de calibração para manganês na presença de Pd como modificador químico. LD = 5,68 ng g<sup>-1</sup>, m<sub>0</sub> da faixa linear = 2,47 ± 0,18 pg. Condição utilizada: T<sub>p</sub> = 1300 °C e T<sub>a</sub> = 2300 °C, H = 0,8 T

A equação  $y = 0,0016x + 0,025$ , descreve a curva de calibração, com coeficiente de correlação linear melhor do que 0,995, sendo que **y** corresponde a absorbância e **x** corresponde a massa de Mn em pg. O LD foi de 5,68 ng g<sup>-1</sup> e a média da massa característica dos pontos da curva de calibração foi de 2,57 ± 0,21 pg.

#### **4.8.2 Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida (BTDA-TDI/MDI) na determinação de manganês por SS-GF AAS na presença de Pd como modificador químico**

O estudo da influência da massa de amostra na etapa de determinação de Mn em amostra de poli-imida foi feito introduzindo-se massas de amostra entre 0,5 e 4,5 mg (n = 26). Massas maiores que 4,5 mg não foram avaliadas porque estavam fora da faixa linear de calibração. Para a determinação, 5 µg de Pd foi adicionado com a amostra para evitar perdas de analito durante a etapa de pirólise (Figura 32).



**Figura 32.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de manganês em poli-imida por SS-GF AAS. A linha tracejada representa o valor de referência ( $0,335 \pm 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ ) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

De acordo com a Figura 32, a massa de amostra não exerceu influência na etapa de determinação da concentração de Mn em amostra de poli-imida, sendo que os resultados individuais estão distribuídos aleatoriamente próximos da média. Os valores médios de concentração para cada intervalo de amostra estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Avaliação da concentração por intervalo de massa, na determinação de manganês, em amostra de poli-imida, na presença de Pd, utilizado como modificador químico por SS-GF AAS.

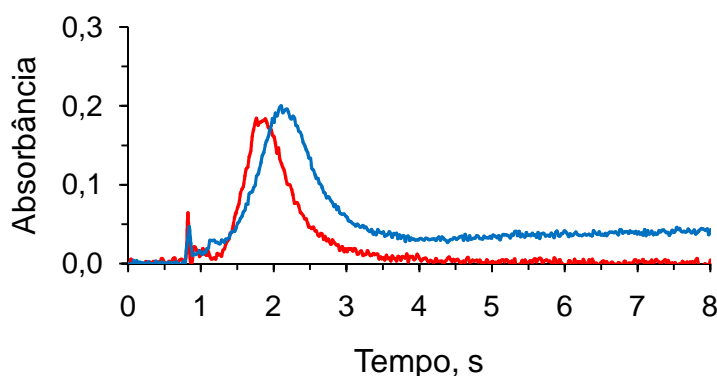
Intervalo de massa, mg	Replicatas	Concentração de manganês, $\mu\text{g g}^{-1}$
0 - 1	5	$0,320 \pm 0,021$
1 - 2	5	$0,329 \pm 0,041$
2 - 3	5	$0,338 \pm 0,025$
3 - 4	6	$0,339 \pm 0,015$
4 - 5	5	$0,312 \pm 0,030$

Avaliando-se os intervalos de massa de amostra (Tabela 14), pode-se concluir que todos os resultados de concentração obtidos para cada intervalo de massa não apresentam diferença significativa entre si, quando comparados pelo método ANOVA. A concentração de manganês na amostra de poli-imida determinada por SS-GF AAS foi de  $0,328 \pm 0,012 \mu\text{g g}^{-1}$ , resultado que não apresenta diferença significativa quando comparado estatisticamente com o resultado de referência ( $0,335 \pm 0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ , referente à decomposição de 750 mg de amostra por SRC).

Complementarmente, foram realizados ensaios de recuperação por SS-GF AAS (15 replicatas), nos quais uma alíquota contendo 200 pg de Mn foi pipetada sobre a amostra ( $1,57 \pm 0,19 \text{ mg}$ ). Foram obtidas recuperações entre 83 e 123%, sendo que a média de recuperações foi de  $101 \pm 14 \%$ , indicando que não houve perda de analito durante a etapa de pirólise.

#### **4.8.3 Aplicação da SS-GF AAS para determinação de manganês em amostra de poli-imida PMDA-ODA**

O método desenvolvido por SS-GF AAS para determinação de manganês foi aplicado para a amostra de poli-imida PMDA-ODA. A concentração de manganês na amostra foi estimada a partir da média de 15 determinações. Para esta determinação, foi monitorado o comprimento de onda 279,5 nm e o corretor de fundo foi utilizado no modo 2 *field* (0,8 T). Para quantificação foi utilizado 5  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico, porque durante o desenvolvimento do método, foi comprovado que o uso de Pd é necessário para determinação de manganês em amostra de poli-imida. Como não foi observado influência da massa na determinação da concentração de Mn por SS-GF AAS, utilizou-se massas de  $1,88 \pm 1,13 \text{ mg}$  de amostra. A Figura 33 ilustra o perfil de absorção obtido para as determinações de Mn em amostra de poli-imida PMDA-ODA.



**Figura 33.** Perfil do sinal de Mn para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 0,741mg; absorbância integrada: 0,1690 s — Sinal analítico para Mn, — BG Condicionada utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H = 0,8\text{ T}$ .

O sinal analítico para todas as massas de amostra avaliadas foi completamente integrado, independente da massa de amostra utilizada. Todas as absorbâncias integradas obtidas para as massas avaliadas estavam dentro da faixa linear de calibração para a técnica de SS-GF AAS. As alturas de BG para as determinações de Mn foram inferiores a 0,5 de absorbância, valor o qual é corrigido com eficiência pelo corretor Zeeman.

A concentração de manganês determinada na amostra de poli-imida PMDA-ODA foi de  $0,034 \pm 0,007\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ . O elevado SD pode-se atribuir a baixa concentração de Mn na amostra de poli-imida, além da heterogeneidade da amostra. Entretanto, apesar da baixa concentração de Mn nesta amostra, foi possível a determinação deste analito por SS-GF AAS na amostra de poli-imida PMDA-ODA devido ao baixo limite de detecção da técnica ( $LD_{\text{SS-GF AAS}}: 5,68\text{ ng g}^{-1}$ ), o qual é muito menor do que os LDs obtidos pelos métodos de preparo de amostra propostos neste trabalho ( $LQ_{\text{SRC}} = 0,056\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $LQ_{\text{MIC}} = 0,276\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ ).

#### 4.9 Curva de pirólise e atomização para sódio

Sódio raramente é determinado em níveis traço. Entretanto, devido à possibilidade de se utilizar a poli-imida para componentes microeletrônicos, a determinação de sódio em poli-imida é necessária porque, na presença de umidade, este elemento pode iniciar um processo de corrosão do material. Entretanto, na poli-



imida este elemento encontra-se em baixos níveis de concentração, sendo necessário uma técnica de determinação com baixos limites de detecção.

Este elemento é um dos mais abundantes na crosta terrestre e está presente em grandes concentrações nos reagentes mais comuns que são utilizados no laboratório, como água ou ácido destilado, além de materiais como vidrarias, espátulas e balanças.<sup>51</sup>

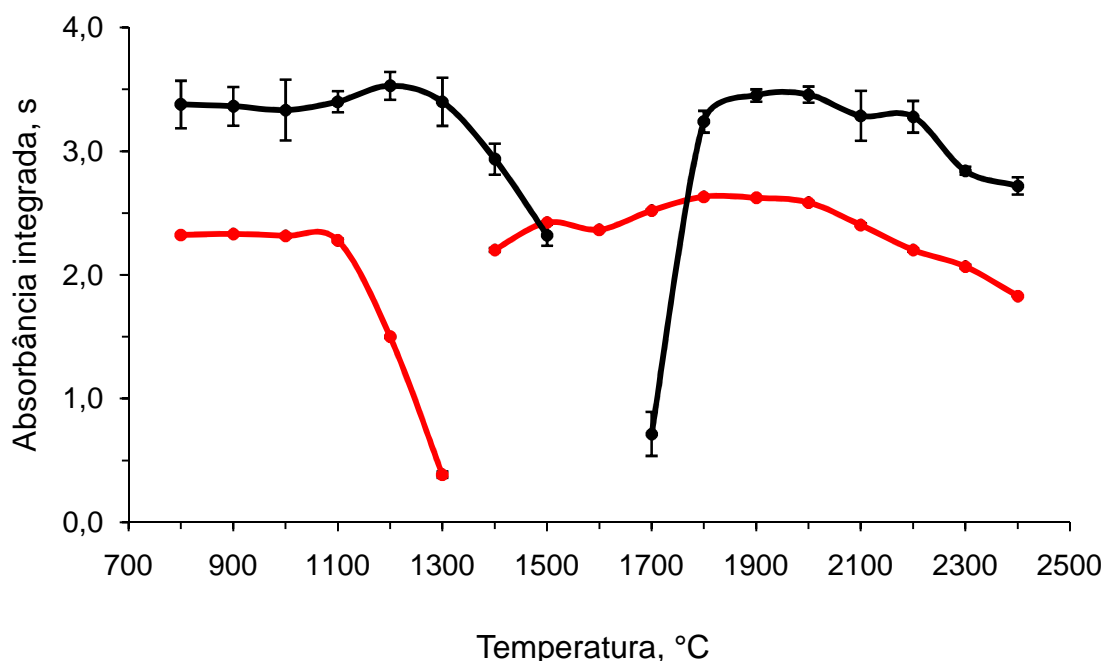
Para SS-GF AAS, a otimização do programa de aquecimento utilizado para determinação sódio foi feita com base nas curvas de pirólise e atomização (Figura 34), as quais foram feitas monitorando-se o comprimento de onda 589,0 nm, com a intensidade do campo magnético de 0,8 T. Para as curvas de pirólise e atomização da solução de referência, pipetou-se uma alíquota de 100 pg de sódio na plataforma e normalizaram-se as absorvâncias integradas para 600 pg, enquanto que para as curvas obtidas para a amostra, foi utilizada  $0,670 \pm 0,154$  mg de amostra, sendo que os resultados foram normalizados para 1 mg de amostra.

As curvas de pirólise foram obtidas avaliando-se a temperatura entre 800 e 1500 °C para a amostra e entre 800 e 1300 °C para a solução de referência. A temperatura de atomização utilizada foi de 1900 °C para a amostra e 1800 °C, para a solução de referência. Para a amostra, as máximas absorvâncias integradas foram obtidas entre temperaturas de 800 e 1300 °C e entre 800 e 1100 °C para a solução de referência.

Para a atomização da amostra, avaliaram-se temperaturas entre 1700 e 2400 °C, enquanto que para a solução de referência, foram avaliadas temperaturas entre 1400 e 2400 °C. As absorvâncias integradas obtidas para a solução de referência em temperatura de atomização entre 1700 e 2000 °C não apresentaram diferença significativa, enquanto que para amostra, as absorvâncias integradas para temperaturas de atomização entre 1900 e 2200 °C não apresentam diferença significativa.

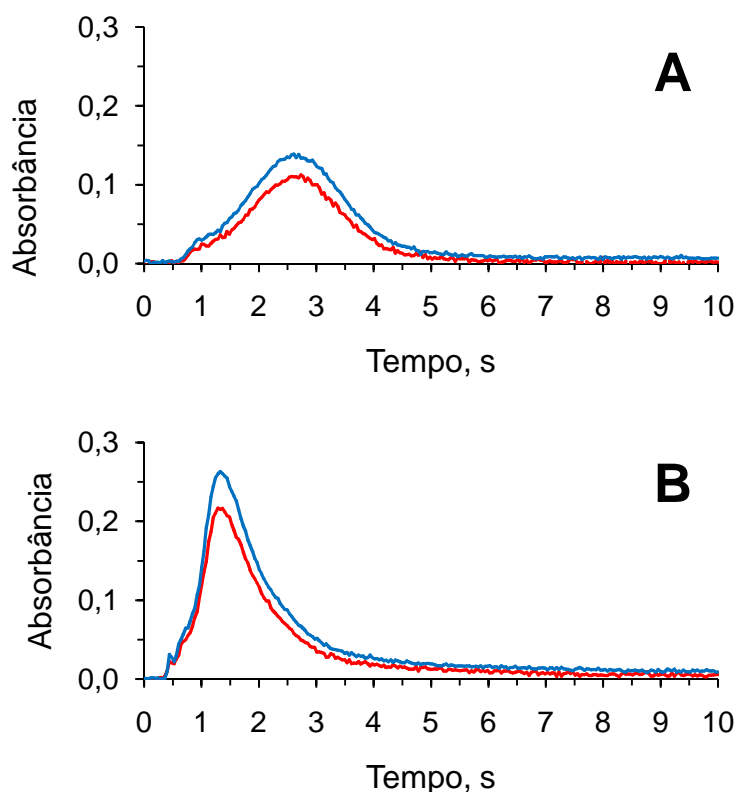
---

<sup>51</sup>Welz, B., Atomic absorption spectrometry, VCH, 1985.



**Figura 34.** Curvas de pirólise e atomização para sódio: ● amostra; ● solução referência normalizada para 600 pg (alíquota contendo 100 pg de sódio em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorbância integrada para poli-imida foram normalizados para 1 mg de amostra

Não foi possível determinar Na nestas condições devido a alta sensibilidade, para que não a absorbância em altura não seja superior a 1,8 (altura máxima recomendada pelo fabricante do espectrômetro) sendo necessário a introdução de pequenas massas de amostra (menores que 0,8 mg). Além disto, os valores de branco obtidos foram elevados, inviabilizando a determinação de sódio nestas condições. Portanto, optou-se por reduzir a sensibilidade do espectrômetro para que fosse possível realizar a determinação de sódio por SS-GF AAS em amostra de poli-imida. Neste sentido, a redução de sensibilidade foi feita utilizando-se o corretor de fundo no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T). Os perfis dos sinais analíticos obtidos com a redução da sensibilidade para a amostra de poli-imida (0,463 mg) e para a solução de referência (800 pg) estão ilustrados na Figura 35.



**Figura 35.** Perfil dos sinais de Na para amostra e solução de referência. A) massa de amostra: 0,463 mg; absorvância integrada: 0,2391 s. B) Massa de Mn: 800 pg; absorvância integrada: 0,3484 s. — Sinal analítico para Na; — BG. Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ , *3-field dynamic* (0,6 - 0,8T).

Os sinais de absorvância de Na, para a amostra e para a solução de referência, foram completamente integrados em 10 s. Os sinais de fundo observados encontravam-se dentro da faixa de correção do corretor Zeeman, sendo que a altura dos BGs não foi superior a 0,35 em absorvância. Além disto, é possível observar-se que o sinal analítico para a amostra foi mais alargado, quando comparados aos sinais analíticos obtidos para a solução de referência, devido a influência da matriz no processo de atomização.

#### 4.9.1 Investigação das possíveis fontes de contaminação para sódio

Uma das maiores dificuldades em determinar sódio em baixa concentração é o alto risco de contaminação, o qual resulta no aumento dos limites de quantificação. Para que fosse possível minimizar os valores do branco, foram investigadas as principais fontes de contaminação durante a etapa de calibração e determinação,

utilizando-se (comprimento de onda principal de 589,0 nm, com o corretor de fundo no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T). Neste sentido, foram feitas simulações com a plataforma como pesagens e pipetagens. Não foram utilizadas massas de amostra nem soluções de referência para as simulações, sendo que, após a simulação, a plataforma era introduzida no tubo de grafite e realizada uma etapa de leitura para verificar a absorvância integrada.

Ao simular-se a etapa de pesagem, com a alta sensibilidade do espectrômetro (0,8 T), obteve-se absorvância integrada média de  $0,056 \pm 0,061$ . Porém, com a redução da sensibilidade do equipamento (0,6 T), a absorvância integrada média foi reduzida a  $0,0067 \pm 0,0075$ . Simulações da etapa de pipetagem resultaram em absorvância integrada média inferiores as obtidas durante a pesagem, sendo de  $0,0102 \pm 0,0048$  para a alta sensibilidade (0,8 T) e de  $0,0054 \pm 0,00916$  para a sensibilidade reduzida do espectrômetro(0,6T).

Com base nas observações, pode-se concluir que a contaminação durante a etapa de pesagem foi muito mais significativa do que a contaminação na etapa de pipetagem. Não foram observados problemas de contaminação com a espátula, ponteiras e micropipetas utilizadas, as quais foram lavadas com água antes do uso e secas com ar comprimido.

#### **4.9.2 Avaliação da faixa linear de calibração para sódio**

Com base nas curvas de pirólise e atomização, concluiu-se que as temperaturas de pirólise e atomização, adequadas tanto para a amostra quanto para a solução de referência, foram de 1000 °C e 1900 °C, respectivamente. A Tabela 15 resume o programa de aquecimento utilizado para calibração e determinação de sódio por SS-GF AAS.

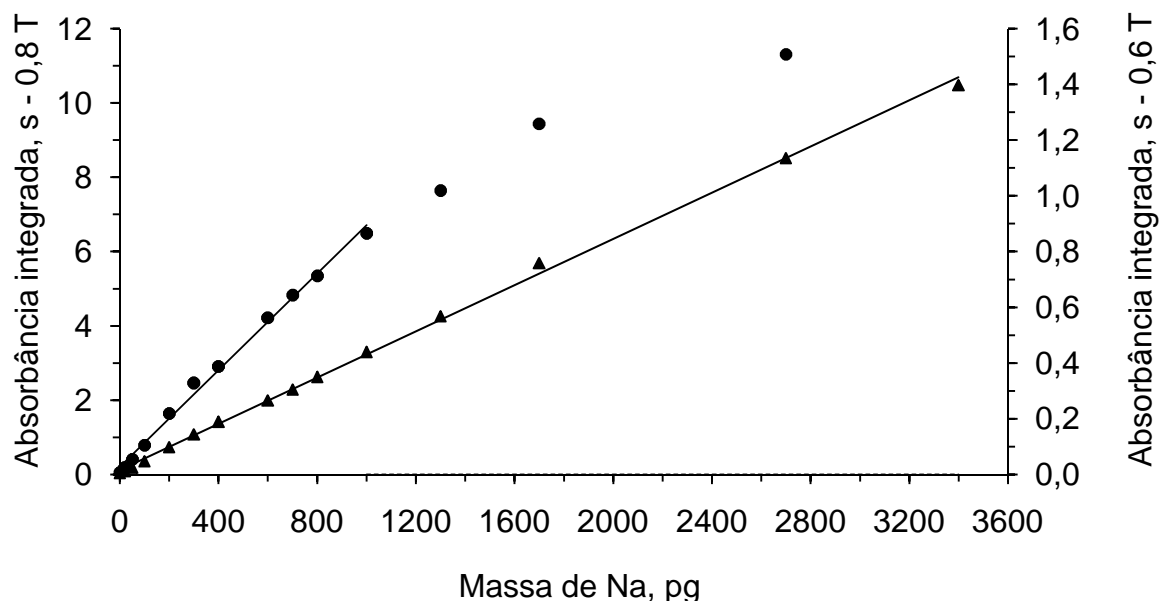
**Tabela 15.** Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para avaliação da faixa linear de calibração, influência de massa de amostra e ensaio de recuperação para sódio em amostra de poli-imida por SS-GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Taxa de aquecimento, °C s <sup>-1</sup>	Tempo, s	Vazão de Ar, L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	5	60	2
Pirólise	1000	20	40	2
Auto-Zero	1000	0	6	0
Atomização	1900	2000	10	0
Limpeza	2000	3000	4	2

A faixa linear de calibração para sódio foi avaliada (Figura 36) utilizando-se o corretor de fundo no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T). Para cada intensidade de campo magnético (0,6 e 0,8 T) do corretor de fundo, foi obtida uma curva de calibração, para que fosse possível comparar as faixas lineares, bem como a sensibilidade do espectrômetro.

Quando avaliada com a alta sensibilidade do equipamento (0,8 T), a faixa linear obtida para sódio esteve compreendida entre 20 e 800 pg, sendo que a massa característica foi de  $0,580 \pm 0,071$  pg, valor semelhante a massa característica informada pelo fabricante do espectrômetro ( $m_{0\text{informado}}: 1,0$  pg). Com a redução na sensibilidade (0,6 T), a faixa linear de calibração esteve compreendida entre 50 a 3400 pg, sendo que a massa característica obtida foi de  $9,77 \pm 0,55$  pg. Deste modo, a redução da sensibilidade foi de aproximadamente 17 vezes, quando comparada a alta sensibilidade.

A equação da reta que descreve a curva de calibração para sódio com máxima sensibilidade (0,8 T) é  $y = 0,007x + 0,168$ , enquanto que a equação da reta para a curva de calibração com sensibilidade reduzida (0,6 T) é  $y = 0,00043x + 0,016$ , sendo que os termos **y** correspondem a absorvância integrada e os termos **x** correspondem a massa de sódio em pg.

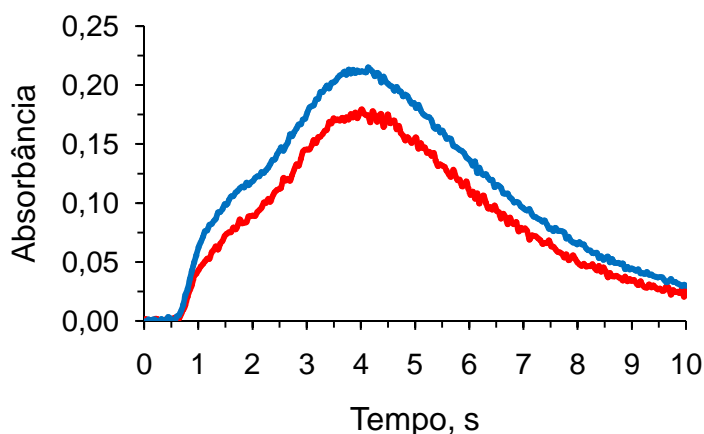


**Figura 36.** Curva de calibração para sódio. ● Representa a curva de calibração com a alta sensibilidade do equipamento (0,8 T);  $LD_{(0,8 T)} = 4,98 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $m_0$  da faixa linear com alta sensibilidade =  $0,580 \pm 0,071 \text{ pg}$ . ▲ Representa a curva de calibração com sensibilidade reduzida do equipamento (0,6 T);  $LD_{(0,6 T)} = 9,76 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $m_0$  da faixa linear com sensibilidade reduzida =  $9,77 \pm 0,55 \text{ pg}$ . Condição utilizada para obtenção das curvas de calibração:  $T_p = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O LD obtido para a determinação de sódio na condição de alta sensibilidade (0,8 T) foi de  $4,98 \text{ ng g}^{-1}$ , enquanto que com a sensibilidade reduzida (0,6 T) o LD foi de  $9,76 \text{ ng g}^{-1}$ . Apesar do grande risco de contaminação para determinação de sódio, os LDs obtido por SS-GF AAS foram inferiores aos LDs obtidos por MIC e SRC ( $LD_{\text{SRC}}: 0,585 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $LD_{\text{MIC}}: 8,207 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ). O baixo limite de detecção obtido para SS-GF AAS viabiliza a determinação de Na em poli-imida por SS-GF AAS. Além disto, é importante destacar-se que, com a sensibilidade reduzida do espectrômetro (0,6 T), a absorbância integrada dos brancos, proveniente da contaminação da plataforma, não foi maior do que o ruído instrumental (absorbância integrada:  $0,0067 \pm 0,0074 \text{ s}$ ), sendo possível prosseguir com a etapa de determinação.

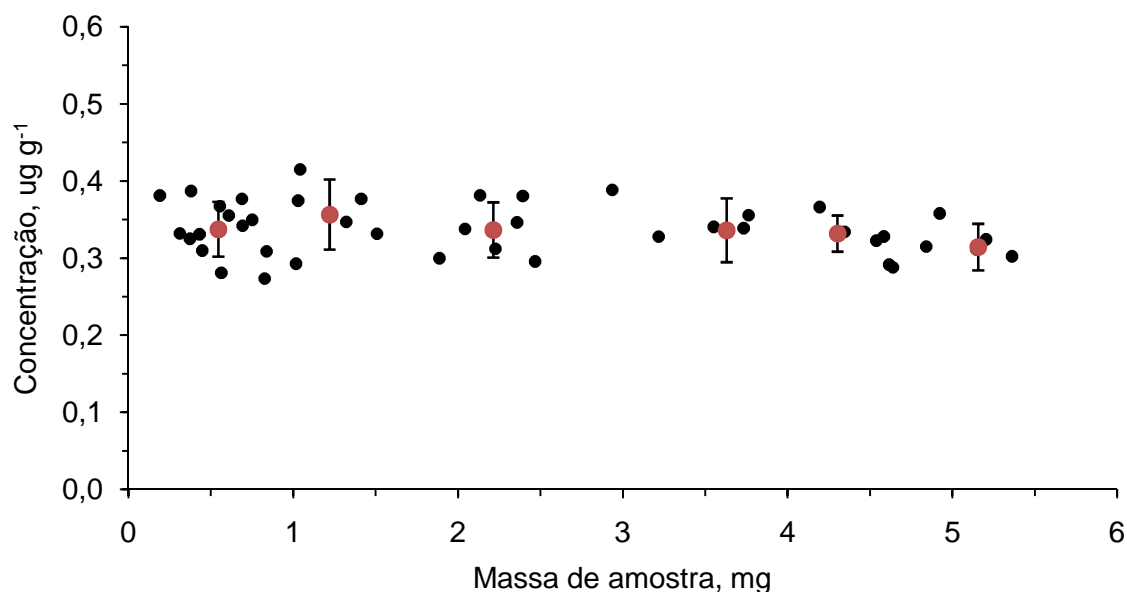
#### 4.9.3 Avaliação da influência da massa da amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de sódio por SS-GF AAS

A avaliação da influência de massa da amostra na determinação de sódio foi avaliada, utilizando-se massas de amostra introduzida no atomizador entre 0,190 e 5,544 mg, e utilizando-se o modo 3 *field dynamic* (0,6 - 0,8 T). Para a alta sensibilidade (0,8 T) a faixa linear de calibração foi estreita quando comparada com a faixa linear obtida para sensibilidade reduzida (0,6 T). Na condição de alta sensibilidade, massas de amostra superiores a 2 mg estavam fora da faixa linear de calibração. Por outro lado, a curva de calibração com sensibilidade reduzida (0,6 T) pode ser utilizada para determinar a concentração de todas as massas de amostra avaliada. Porém, massas maiores que 5,6 mg não foram introduzidas no atomizador porque os sinais analíticos não retornavam completamente a linha base (Figura 37).



**Figura 37.** Perfil do sinal analítico de Na para massa de amostra superior a 5,6 mg; Massa de amostra: 5,544 mg; absorbância integrada: 0,8793 s; H: 0,6 T. — Sinal analítico para Na; — BG. 589,0 nm; 3-*field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

Como pode ser observado, a redução da sensibilidade do equipamento permitiu à ampliação a faixa linear de calibração e diminuiu os valores de branco. Portanto, a intensidade do campo magnético utilizada foi de 0,6 T porque nesta condição, massas entre 0,310 e 5,4 mg puderam ser quantificadas (Figura 38).



**Figura 38.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de sódio em poli-imida. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

De acordo a Figura 38, pode-se concluir que a massa de amostra não exerceu influência na etapa de determinação da concentração de Na em amostra de poli-imida, não havendo valores subestimados ou superestimados. Além disto, os resultados individuais estão distribuídos aleatoriamente próximos da média. Os valores médios de concentração para cada intervalo de amostra estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida na determinação da concentração de sódio, dividida por intervalo de massa de amostra avaliado.

Intervalo de massa, mg	Replicatas	Concentração de sódio, $\mu\text{g g}^{-1}$
0 - 1	14	$0,337 \pm 0,035$
1 - 2	6	$0,357 \pm 0,045$
2 - 3	7	$0,337 \pm 0,036$
3 - 4	4	$0,336 \pm 0,041$
4 - 5	8	$0,332 \pm 0,023$
5 - 5,5	5	$0,314 \pm 0,030$



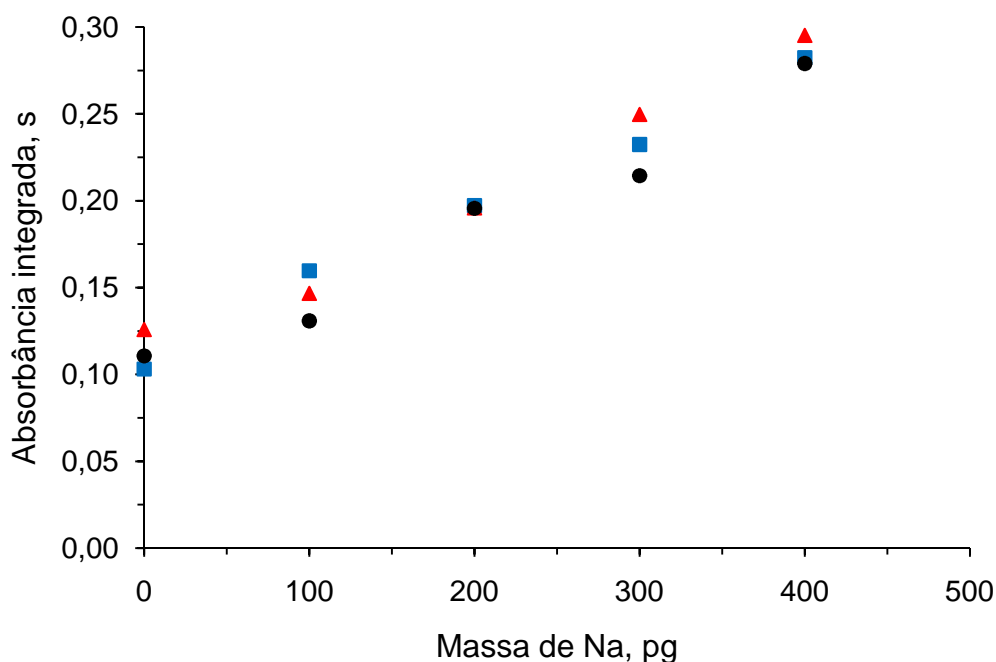
A concentração média de sódio na amostra de poli-imida foi de  $0,335 \pm 0,130 \mu\text{g g}^{-1}$ . O elevado RSD obtido para os intervalos avaliados pode ser atribuído a fatores como baixa concentração de sódio e falta de homogeneidade da amostra. Além disto, cada uma das determinações feitas com diferentes massas de amostra estava sujeitas a contaminação, o que pode ter contribuído para a dispersão dos resultados. Entretanto, os RSD obtidos são inferiores a 20%, portanto podem ser considerados adequados para determinação de Na por SS-GF AAS.

Devido ao insuficiente limite de detecção obtido para as determinações de sódio dos digeridos por ICP-OES, nenhuma comparação pode ser feita com os resultados obtidos por SS-GF AAS, uma vez que a concentração de Na determinada por SS-GF AAS foi inferior ao LD obtido para os digeridos determinados por ICP-OES.

De forma complementar, foram realizados ensaios de recuperação (15 determinações) para sódio com cerca de  $1,05 \pm 0,17 \text{ mg}$  de amostra. Sobre a amostra foi adicionado 300 pg de sódio na forma de solução aquosa, a qual foi submetida ao programa de aquecimento. Recuperações entre 86 e 117% foram obtidas, sendo que a média de recuperações foi de  $96 \pm 5\%$ , indicando que não estava ocorrendo perda de analito durante a etapa de pirólise

#### **4.9.4 Avaliação da curva de adição de amostra para determinação de sódio**

Com o objetivo de comparar o resultado de concentração obtido para a amostra de poli-imida, optou-se por confeccionar 3 curvas de adição de analito sobre a amostra para comparar-se os resultados. Neste sentido, utilizou-se  $0,633 \pm 0,02 \text{ mg}$  de amostra e variou-se a massa adicionada de sódio entre 100 e 400 pg, conforme a Figura 39.



**Figura 39.** Curvas de adição para sódio, sendo que os símbolos ■, ▲, ● Representam as curvas de adição de analito (curvas 1, 2 e 3 respectivamente). Massa de amostra =  $0,733 \pm 0,02$  mg, massa de sódio adicionado = entre 100 e 400 pg,  $T_p = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para cada curva de adição foi obtida uma equação de primeiro grau, sendo que os termos  $y$  correspondem a absorbância e os termo  $x$  correspondem a massa de cobre em pg.

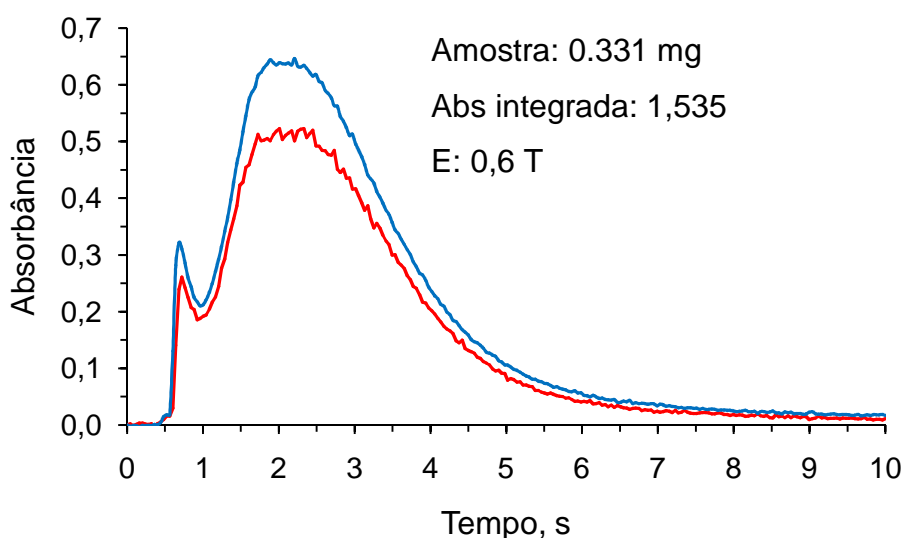
- 1) ■  $y = 0,000431x + 0,1087$
- 2) ▲  $y = 0,000442x + 0,1142$
- 3) ●  $y = 0,000420x + 0,1021$

Adotando-se o valor do termo  $y = 0$  para as 3 equações e considerando-se a massa de amostra de  $0,733 \pm 0,02$  mg, obtém-se o resultado de concentração, igual a  $0,342 \pm 0,010 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  de sódio, valor o qual não possui diferença significativa quando comparados estatisticamente pelo teste ANOVA com os resultados obtidos pela quantificação direta (calibração com solução aquosa) por SS-GF AAS. Neste sentido, pode-se afirmar a técnica de SS-GF AAS é adequado para determinação sódio em amostra de poli-imida, sendo que a concentração de sódio pode ser determinada de forma convencional (curva de calibração com solução de referência aquosa) ou por adição de analito.

#### 4.9.5 Aplicação da SS-GF AAS para determinação de sódio em amostra de poli-imida PMDA-ODA

O método desenvolvido por SS-GF AAS foi aplicado para a determinação de sódio em amostra de poli-imida PMDA-ODA. A concentração de sódio foi estimada com base na média de 15 replicatas, monitorando-se o comprimento de onda 589,0 nm, com o corretor de fundo no modo 3 *field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

Como não foi observado influência da massa de amostra na determinação da concentração de sódio em amostra, utilizou-se massas de  $0,574 \pm 0,194$  mg de amostra de poli-imida PMDA-ODA. Não foram avaliadas massas maiores que 1 mg devido a altura do BG, o qual poderia gerar uma correção excessiva do sinal analítico (*overcorrection*). A Figura 40 ilustra o perfil de absorção obtido para as determinações de sódio em amostra de poli-imida PMDA-ODA.



**Figura 40.** Perfil do sinal de Na para amostra de poli-imida PMDA-DA (0,331mg) — Sinal analítico para Na — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1000$  °C e  $T_a = 1900$  °C, 3-*field dynamic* (0,6 - 0,8 T).

O sinal analítico para todas as massas de amostra avaliadas foi completamente integrado, sendo que todas massas de amostra determinadas estavam dentro da faixa linear de calibração para a técnica de SS-GF AAS. As alturas de BG para as determinações de sódio foram inferiores a 0,95 de absorbância, valor o qual é corrigido com eficiência pelo corretor Zeeman.

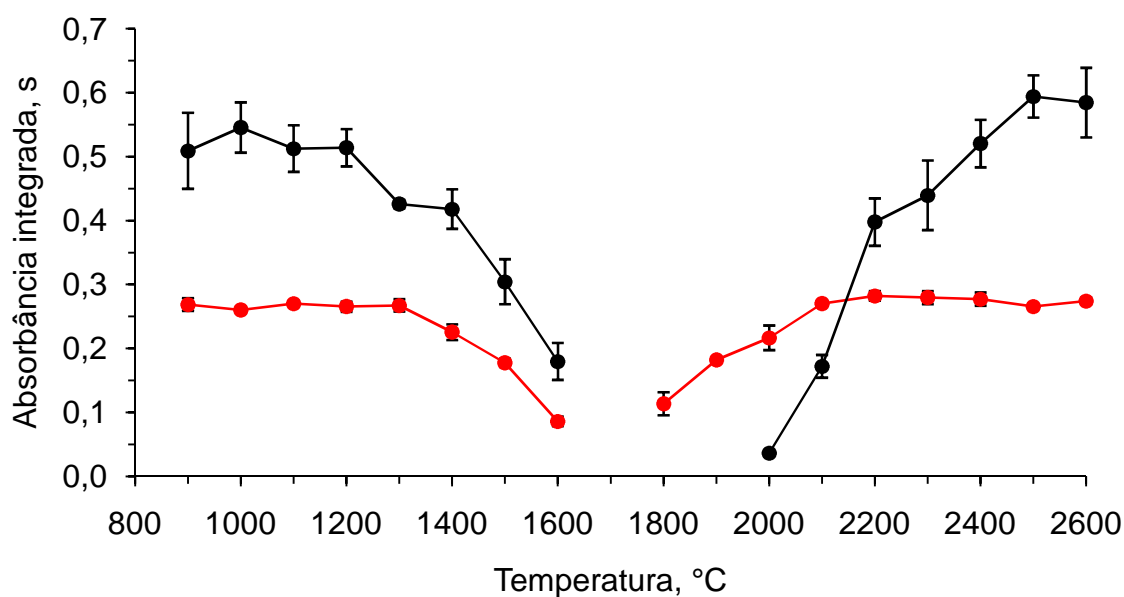
A concentração de sódio determinada na amostra de poli-imida PMDA-ODA foi de  $7,34 \pm 1,25 \mu\text{g g}^{-1}$ . O elevado SD obtido pode ser atribuído a contaminação ocorrida durante o processo de determinação. Além disto, a falta de homogeneidade da amostra pode ter contribuído para a dispersão dos resultados.

#### 4.10 Curva de pirólise e atomização para níquel

As temperaturas de pirólise e atomização foram investigadas para a amostra e solução de referência, monitorado o comprimento de onda de 232,0 nm no modo 3 *field dynamic* (0,6 - 0,8 T). Para construção das curvas de pirólise e atomização (Figura 41), cerca de  $1,60 \pm 0,22 \text{ mg}$  foram utilizadas para construção das curvas da amostra (resultados de absorvância integrada foram normalizado para 1 mg) enquanto que para as curvas de solução de referência, foram utilizadas alíquotas de 500 pg de Ni, pipetadas diretamente na plataforma e introduzidas no atomizador.

Para a avaliação da temperatura de pirólise adequada para a amostra e solução de referência, variou-se a temperatura desta etapa entre 900 °C e 1600 °C, mantendo-se constante a temperatura de atomização em 2500 °C. O máximo sinal de absorvância integrada manteve-se constante entre 900 e 1200 °C para a amostra, e entre 900 e 1300 °C para a solução de referência.

Para a otimização da temperatura de atomização da amostra, a temperatura de pirólise foi mantida fixa em 1100 °C e enquanto que a temperatura de atomização foi variada entre 2000 °C e 2600 °C. O máximo sinal de absorvância integrada só foi obtido com a temperatura de atomização de 2500 °C. Para a solução de referência, a temperatura de atomização foi otimizada, fixando-se a temperatura de pirólise em 1200 °C e avaliando-se a temperatura de atomização entre 1800 °C e 2600 °C, sendo constatado que após 2200 °C ocorre à integração completa do sinal analítico (8 s) e entre 2200 e 2600 °C tem-se o máximo valor de absorvância integrada.

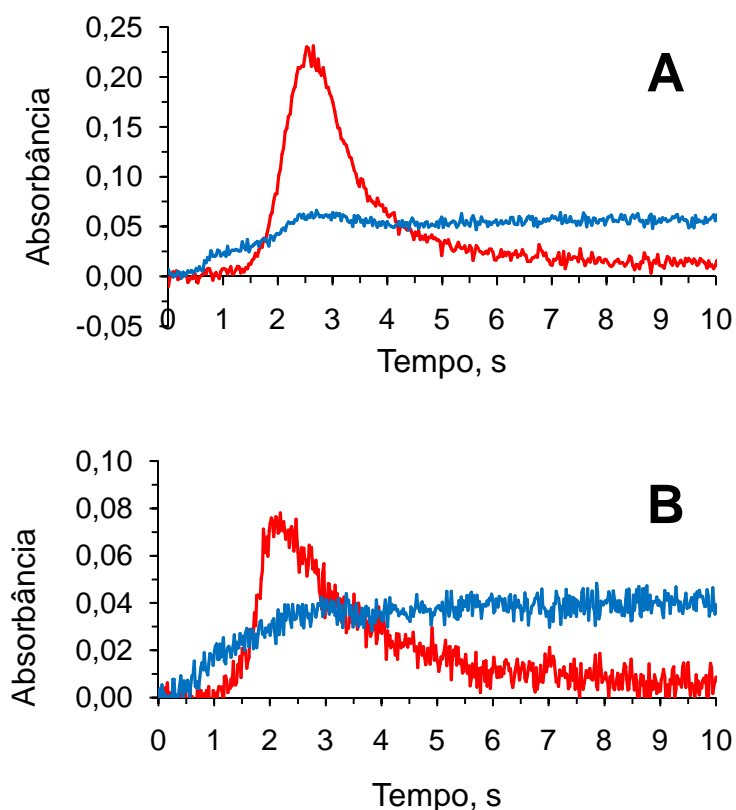


**Figura 41.** Curvas de pirólise e atomização para níquel: ● Amostra; ● Solução aquosa (alíquota contendo 1000 pg de Ni, em HNO<sub>3</sub> 5% v/v). Os valores de absorbância integrada para amostra foram normalizados para 1 mg.

Entretanto os sinais analíticos obtidos durante a confecção das curvas de pirólise e atomização para amostra e solução de referência não retornaram completamente a linha base, conforme ilustra a Figura 42. Este fenômeno pode ser atribuído a dificuldade de atomização deste analito. Após a pirólise da amostra a 1100 °C, o resíduo da matriz é composto basicamente por carbono e hidrogênio, (conforme pode ser visto na Figura 14 dos espectros de infravermelho dos resíduos). Com a alta temperatura do atomizador, a reação de formação do carbeto de níquel é favorecida, sendo necessária alta temperatura (2500 °C) para que este carbeto seja decomposto, levando a atomização do analito.<sup>88,110</sup>

<sup>88</sup>Volynsky, A. B., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.

<sup>110</sup>Meyer, G., Scheffer, F. E. C., *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953) 486-486.



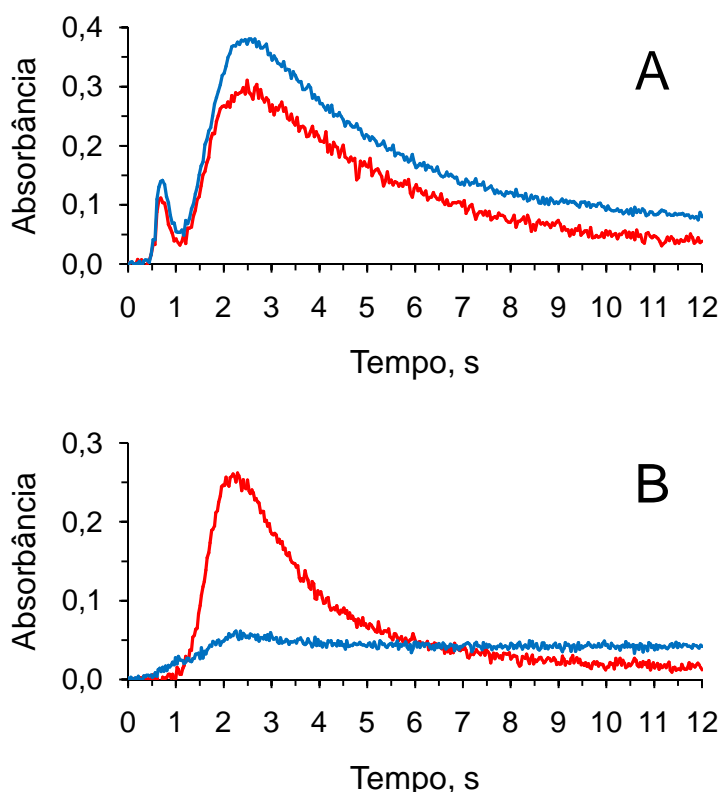
**Figura 42.** Perfil dos sinais de Ni para amostra e solução aquosa. A) Massa de amostra: 0,901 mg; absorvância integrada: 0,4760 s. B) Massa de analito 0,5 ng; absorvância integrada: 0,1881 s. — Sinal analítico para NI — BG. 232,0 nm; H: 0,8 T.

Pode-se observar que o sinal foi completamente integrado para a amostra e solução de referência. Porém, para a alta sensibilidade do espectrômetro, o sinal analítico da amostra não retornou completamente a linha base, mantendo-se acima da linha base.

#### 4.10.1 Avaliação da faixa linear de calibração para níquel

A avaliação da faixa linear de calibração para níquel foi feita monitorando-se a linha espectral 232,0 nm e utilizando-se o corretor por efeito Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T), com o objetivo de reduzir a sensibilidade do espectrômetro. Para a alta sensibilidade (0,8 T) variou-se a massa de Ni pipetada entre 0,5 e 5 ng de níquel. Entretanto, apesar dos valores obtidos de absorvância integrada para massas de Ni entre 0,5 e 5 ng descreverem uma reta com coeficiente de determinação melhor que 0,998, o sinal analítico para massas maiores que 1,5 ng

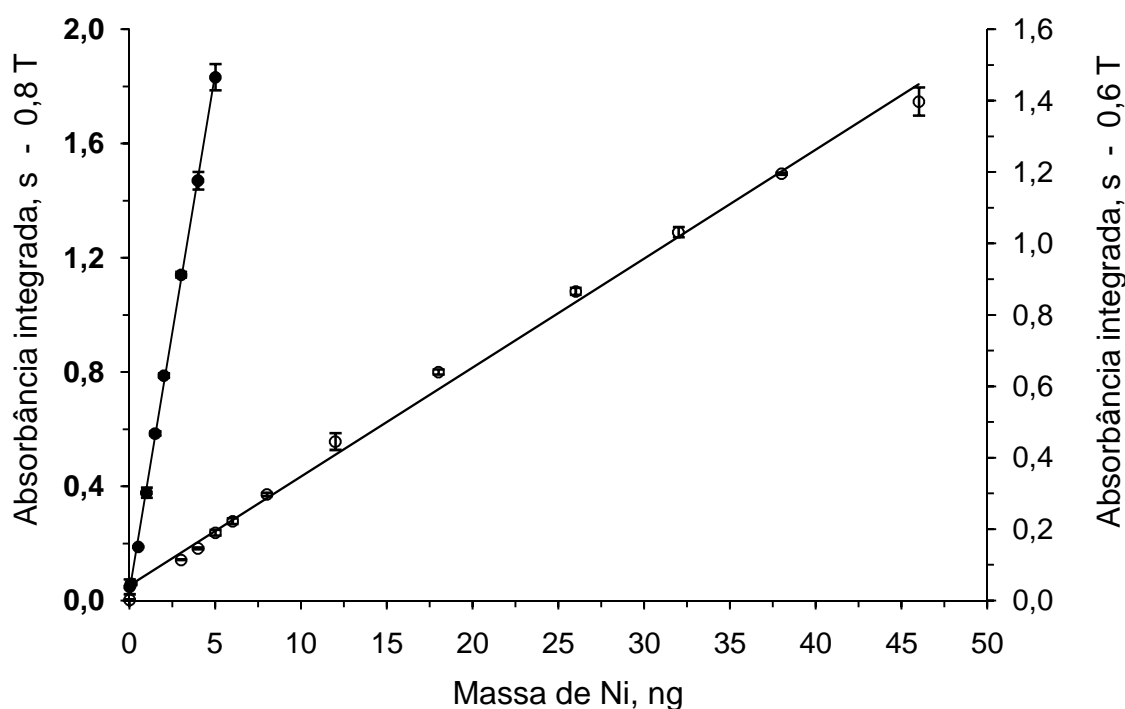
não retornam a linha base, mesmo aumentando o tempo de integração para 12 s, conforme pode ser observado na Figura 43A.



**Figura 43.** Perfil dos sinais de Ni para solução aquosa os quais não retornaram a linha base. A) Alta sensibilidade: massa de analito: 2 ng; absorbância integrada: 0,7827 s; H: 0,8 T. B) Sensibilidade reduzida: massa de analito: 38 ng; absorbância integrada: 1,194s; H: 0,6 T.  
— Sinal analítico para Ni — BG. 589,0 nm;

Entretanto, com a sensibilidade reduzida, a massa de níquel pipetada diretamente na plataforma foi avaliada entre 3 e 46 ng, sendo que, para massas maiores que 38 ng, o sinal analítico não retornou a linha base, conforme pode ser observado na Figura 43B.

As equações das curvas de calibração foram obtidas apenas para as massas de analito as quais foram integrados, cujo sinal retornou a linha base. A equação  $y = 0,271x + 0,099$  descreve a curva de calibração para a alta sensibilidade (0,8 T), enquanto que a equação  $y = 0,0257x + 0,0370$  descreve a curva de calibração com sensibilidade reduzida (0,6 T), sendo que, **y** corresponde a absorbância e **x** corresponde a massa de Ni em ng (Figura 44).



**Figura 44.** Avaliação da faixa linear de calibração para níquel com o corretor de fundo por efeito Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 – 0,8 T). ● Representa a curva de calibração com a alta sensibilidade do equipamento (0,8 T); LD = 0,122 ng g<sup>-1</sup> e m0 da faixa linear com alta sensibilidade = 11,65 ± 0,01 pg. ○ Representa a curva de calibração com sensibilidade reduzida do equipamento (0,6 T). LD = 1,19 ng g<sup>-1</sup> e m0 da faixa linear com a sensibilidade reduzida = 120 ± 5 pg. Condição utilizada para as curvas de calibração: T<sub>p</sub> = 1100 °C e T<sub>a</sub> = 2500 °C.

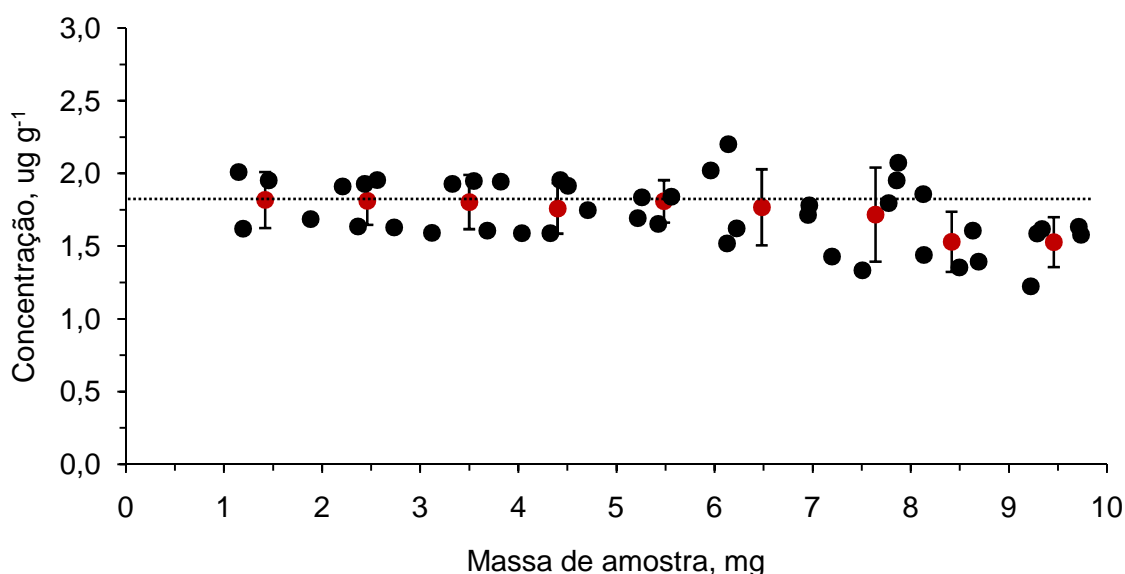
A faixa linear de calibração para a alta sensibilidade (0,8 T) está compreendida entre 0,5 e 1 ng. Neste intervalo os qual os sinais analíticos foram integrados e todos retornaram a linha base, conforme se pode observar na Figura 43B. O LD obtido foi de 0,122 ng g<sup>-1</sup> e a média da massa característica dos pontos da curva de calibração foi de 11,65 ± 0,01 pg.

Com a sensibilidade reduzida do espectrômetro (0,6 T), a faixa linear de calibração está compreendida entre 3 e 25 ng. Todos os sinais analíticos retornaram a linha base e foram completamente integrados. O LD obtido foi de 1,19 ng g<sup>-1</sup> e a média da massa característica dos pontos da curva de calibração foi de 120 ± 5 pg



#### 4.10.2 Avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida BTDA-TDI/MDI na determinação de níquel por SS-GF AAS

A avaliação da influência da massa de amostra de poli-imida na determinação de Ni foi feita com a sensibilidade reduzida do espectrômetro (0,6 T). Nesta condição, os sinais analíticos obtidos para amostra e solução foram integrados e retornaram a linha base. Além disto, a redução da sensibilidade permitiu que maiores massas de amostra fossem introduzidas no atomizador. Desta forma, a determinação de Ni foi feita com a introdução de massas de amostra entre 1,193 e 9,734 mg. A Figura 45 corresponde à avaliação de massa de amostra para determinação de Ni em amostra de poli-imida.



**Figura 45.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de níquel em poli-imida. A linha tracejada representa o valor de referência ( $1,76 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$ ) obtido para a decomposição de 750 mg de amostra por sistema SRC e determinada por ICP-OES. ● Resultado individual de cada medida; ● Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

De acordo com a Figura 45, a partir de 8 mg de amostra, a concentração média determinada foi subestimada, devido a influência da matriz no processo de atomização, conforme descrito por Belarra *et al.*<sup>57</sup> Não foram avaliadas massas menores de amostra porque a absorvância integrada estava abaixo do primeiro

<sup>57</sup>Belarra, M. A., *et al. Spectrochimica Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

ponto da curva. Massas maiores também não foram avaliadas devido à capacidade da plataforma. Os resultados individuais para massas de amostra entre 1,19 e 8 mg estão dispersos de forma aleatória em torno do valor de referência (linha tracejada). Os valores médios de concentração para cada intervalo de amostra estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Avaliação da concentração por intervalo de massa, na determinação de níquel em amostra de poli-imida.

Intervalo de massa, mg	Replicatas	Concentração de níquel, $\mu\text{g g}^{-1}$
1 - 2	4	$1,82 \pm 0,19$
2 - 3	5	$1,81 \pm 0,16$
3 - 4	5	$1,80 \pm 0,19$
4 - 5	5	$1,76 \pm 0,17$
5 - 6	5	$1,81 \pm 0,15$
6 - 7	5	$1,81 \pm 0,35$
7 - 8	5	$1,72 \pm 0,32$
8 - 9	5	$1,53 \pm 0,21$
9 - 10	5	$1,53 \pm 0,17$

A concentração média de níquel na amostra de poli-imida foi de  $1,72 \pm 0,17 \mu\text{g g}^{-1}$ . Este valor não apresenta diferença significativa quando comparado com o valor de referência ( $1,76 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Os resultados de concentração obtidos para os intervalos de massa entre 1 e 8 mg não apresentaram diferença significativa entre si. Para massa de amostra entre 1 e 5 mg foram obtidos menores valores de RSD, porém, para massas maiores que 6 mg, a dispersão dos resultados foi maior. O aumento da dispersão dos resultados para maiores massas de amostra e a subestimação da concentração determinada, pode ser atribuído a influência da matriz no processo de atomização.

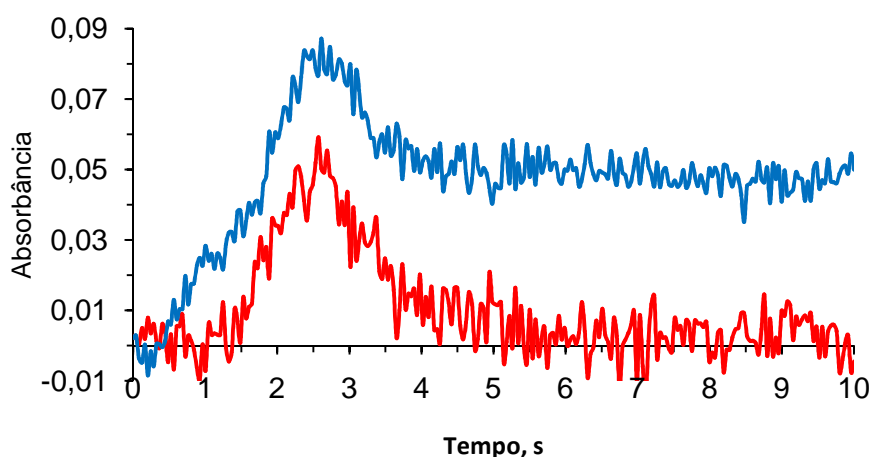
Complementarmente, foram realizados ensaios de recuperação (15 determinações) de níquel, pipetando-se uma alíquota de solução de referência (1000 pg) sobre a amostra ( $1,084 \pm 0,214 \text{ mg}$ ) previamente pesada na plataforma. Para estes ensaios utilizou-se o corretor Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 - 0,8 T) e o comprimento de onda monitorado foi o 232,0 nm. Foram obtidas recuperações entre

90 e 115%, sendo que a média das recuperações foi de  $94 \pm 3\%$ , indicando que não houve perda de analito durante a etapa de pirólise.

#### 4.10.3 Aplicação da SS-GF AAS para determinação de Ni em amostra de poli-imida PMDA-ODA

O método desenvolvido para determinação de Ni por SS-GF AAS foi aplicado para amostra de poli-imida PMDA-ODA, e a concentração foi estimada com base na média de 15 replicatas. Utilizou-se o corretor Zeeman no modo 3 *field dynamic* (0,6 - 0,8 T) e o comprimento de onda monitorado foi o 232,0 nm.

Como foi observado influência da massa de amostra (maiores que 8 mg) na determinação de Ni para a poli-imida BTDA-TDI/MD, optou-se por utilizar pequenas quantidades de amostra ( $1,57 \pm 0,93$  mg) de poli-imida PMDA-ODA para evitar a influência da massa de amostra na determinação da concentração de níquel. A concentração de Ni determinada na amostra de poli-imida PMDA-ODA foi de  $0,554 \pm 0,096 \mu\text{g g}^{-1}$ . A Figura 46 ilustra o perfil de absorção obtido para as determinações de Ni em amostra de poli-imida PMDA-ODA.



**Figura 46.** Perfil do sinal de Ni para amostra de poli-imida PMDA-ODA. Massa de amostra: 0,2003 mg; absorbância integrada: 0,1026s. — Sinal analítico para Ni, — BG Condição utilizada para obtenção dos perfis analíticos:  $T_p = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $H = 0,6 \text{ T}$ .

O sinal analítico para todas as massas de amostra avaliadas foi completamente integrado, sendo que todas as massas de amostra determinadas estavam dentro da faixa linear de calibração para a técnica de SS-GF AAS. As

alturas de BG para as determinações de níquel foram inferiores a 0,6 em absorbância, valor o qual é corrigido com eficiência pelo corretor Zeeman.

#### **4.11 Avaliação e discussão dos resultados obtidos por SS-GF AAS**

As curvas de pirólise e atomização, confeccionadas para amostra (BTDA-TDI/MDI) e solução de referência, permitiram estabelecer-se as temperaturas adequadas para os programas de aquecimento. Para a atomização de Mn e Na, a taxa de aquecimento utilizada foi menor ( $2000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) do que a utilizada para os demais elementos, para que a altura dos sinais analíticos de Mn e Na não fossem superior a altura recomendada pelo fabricante do espectrômetro (1,1 e 1,8).

Depois de estabelecidas as temperaturas adequadas de pirólise e atomização, foi avaliada a faixa linear de calibração. Portanto, foram pipetadas alíquotas de solução de referência, diretamente na plataforma. A Tabela 18 resume as faixas lineares de calibração, e a média das massas características, obtidas para a faixa linear. Foi possível calibrar o espectrômetro com solução de referência aquosa, para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostras de poli-imida, sendo que a exatidão foi checada pela comparação com os resultados obtidos por ICP-OES das digestões e pelos ensaios de recuperação. As massas características obtidas para os analitos com a máxima sensibilidade do espectrômetro, foram semelhantes às indicadas pelo fabricante do espectrômetro.

**Tabela 18.** Faixas lineares de calibração, faixa de massa de amostra e massa característica obtido para Cr, Cu, Mn, Na e Ni.

Parâmetro	2-field (0,8 T)	3-field dynamic (0,6 - 0,8T)
<b>Cr</b>		
Faixa linear de calibração (pg)	200 to 2000	2000 to 30000
Faixa aplicável de massa de amostra (mg)	-	0.5 - 10
Massa característica (pg)	8,08 ± 1,36	250 ± 22
<b>Cu</b>		
Faixa linear de calibração (pg)	120 to 4600	-
Faixa aplicável de massa de amostra (mg)	0,5 to 10,0	-
Massa característica (pg)	7,90 ± 0,61	-
<b>Mn</b>		
Faixa linear de calibração (pg)	100 to 1400	-
Faixa aplicável de massa de amostra (mg)	0,5 to 4,5	-
Massa característica (pg)	2,47 ± 0,18	-
<b>Na</b>		
Faixa linear de calibração (pg)	20 to 800	50 to 3400
Faixa aplicável de massa de amostra (mg)	-	0.2 to 5.5
Massa característica (pg)	0,580 ± 0,071	9.77 ± 0.55
<b>Ni</b>		
Faixa linear de calibração (pg)	0,50 to 1	3.0 to 38
Faixa aplicável de massa de amostra (mg)	-	1.0 to 8.0
Massa característica (pg)	11,65 ± 0,01	120 ± 5

Os limites de quantificação, obtidos por SS-GF AAS para todos os analitos, foram menores do que os obtidos por ICP-OES, após a decomposição da amostra, independentemente do método de preparo avaliado (Tabela 19).

**Tabela 19.** Limites de quantificação obtidos por SS-GF AAS e por ICP-OES para os digeridos por mufla, SRC e MIC

Analito	Decomposição			SS-GF AAS	
	Mufla	SRC	MIC	0,8 T	0,6 T
	$\mu\text{g g}^{-1}$			$\text{ng g}^{-1}$	
Cr	0,27	0,14	0,49	7,0	14,2
Cu	8,68	1,01	0,44	2,53	-
Mn	0,29	0,06	0,28	5,68*	-
Na	1,49	1,30	8,20	16,6	32,5
Ni	0,51	0,67	0,28	0,12	1,19

\* Utilizando-se Pd modificador químico

Apesar de ter sido necessário reduzir a sensibilidade do espectrômetro para a determinação da concentração de Cr, Na e Ni em amostra de poli-imida, os limites de quantificação foram inferiores aos obtidos por ICP-OES. Devido ao baixo limite de detecção, foi possível quantificar-se Cu e Na por SS-GF AAS. Entretanto, estes analitos não foram quantificados por ICP-OES, devido aos insuficientes limites de quantificação para estes analitos, os quais estavam em baixas concentrações na amostra de poli-imida.

Neste sentido, foi possível determinar a concentração de Cr, Cu, Mn, Na e Ni por SS-GF AAS com elevada exatidão e alta frequência analítica (19 determinações por hora). Além destas vantagens, pode-se citar o baixo consumo de massa de amostra e de soluções (para calibração e modificação de matriz), além dos baixos limites de quantificação, os quais foram cerca de 1 ordem de grandeza menor, quando comparado aos obtidos por ICP-OES para os digeridos.

## 5 CONCLUSÕES

---

A SS-GF AAS foi adequada para determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostras de poli-imida BTDA-TDI/MDI e PMDA-ODA. Quando comparada aos métodos propostos de preparo de amostra (MIC, decomposição por sistema SRC e Mufla), a determinação elementar por SS-GF AAS apresentou significativas vantagens. Dentre elas destaca-se a elevada frequência analítica (19 determinações por hora), os limites de detecção inferiores aos obtidos pelos métodos comparativos (na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ ), o baixo consumo de reagentes e amostras, a elevada exatidão dos resultados, o RSD de até 20% e a possibilidade de calibração do espectrômetro com solução de referência aquosa. A exatidão por SS-GF AAS para determinação de Cr, Mn e Ni foi verificada, comparando-se com os resultados obtidos por ICP-OES para os digeridos da amostra. Entretanto, a concentração de Cu e Na nas amostras estava abaixo dos LQs obtidos por ICP-OES. Portanto, a exatidão para Cu e Na foi verificada comparando-se com os resultados obtidos pelas curvas de adição confeccionadas por SS-GF AAS para estes analitos. Complementarmente, para todos os analitos, foram realizados ensaios de recuperação por SS-GF AAS, pipetando-se uma alíquota de solução de referência aquosa sobre a amostra. Foram obtidas recuperações próximas de 100%, o que indica que não ocorreram perdas de analito durante a etapa de pirólise.

A concentração determinada para os analitos dos digeridos por forno do tipo mufla estiveram abaixo do limite de quantificação. Além disto, contaminações e perda de analito foram evidenciadas para este método, o qual pode ser considerado inadequado para o preparo de amostra de poli-imida para posterior determinação por ICP-OES. Por outro lado, o sistema SRC permitiu a decomposição de até 750 mg de amostra. Porém, os digeridos apresentaram elevado teor de carbono residual, os quais precisaram ser diluídos para evitar interferências na etapa de determinação por ICP-OES. Além disto, cabe-se ressaltar que o procedimento de decomposição por sistema SRC foi moroso (75 min de decomposição) e empregou o uso de elevado volume de reagente (6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado). A MIC, foi eficiente para decompor até 400 mg de amostra de poli-imida, com tempo de decomposição de 25

---

min, sendo possível utilizar-se solução absorvedora diluída ( $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Entretanto, foi necessário a adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como aditivo misturado a poli-imida para completa volatilização de cromo.

Todos os métodos de preparo de amostra apresentados neste trabalho tem como desvantagem a morosidade do procedimento e elevado LQ, quando comparado com o procedimento proposto por SS-GF AAS. Além destas desvantagens, a necessidade do uso de grandes quantidades de cloreto de amônio para o método da MIC e o uso de ácido concentrado para a digestão por SRC, elevam o custo total da análise. Neste sentido, com base nos resultados obtidos, em termos gerais, o procedimento proposto por SS-GF AAS foi adequado para a determinação de Cr, Cu, Mn, Na e Ni em amostra de poli-imida, possibilitando uma frequência analítica adequada e baixos limites de detecção (inferiores aos obtidos por ICP-OES), podendo ser aplicada em análises de rotina para o controle de qualidade.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Liaw, D. J., Wang, K. L., Huang, Y. C., Lee, K. R., Lai, J. Y., Ha, C. S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications, *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 907-974.
2. Georgiev, A., Dimov, D., Spassova, E., Assa, J., Danev, G., Dineff, P. Chemical and physical properties of polyimides: biomedical and engineering applications, Intech, 2012.
3. Schnabel, W. Polymer degradation - principles and practical applications, Hanser, New York, 1981.
4. Crompton, T. R. Characterisation of polymers, Smithers Rapra, Shrewsbury, UK, 2008.
5. Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 479-515.
6. Crompton, T. R. Determination of additives in polymers and rubbers, Rapra Technology, Shawbury, UK, 2007.
7. Mitra, S., Sample preparation techniques in analytical chemistry, Wiley- Interscience, New Jersey, 2003.
8. Kurfürst, U., Solid sample analysis - Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP, Springer Heidelberg, 1998.
9. Vanhaecke, F., Verstraete, M., Moens, L., Dams, R., Nekkens, M. Determination of the palladium content in a solid plastic material by electrothermal vaporization ICP mass spectrometry (ETV-ICPMS), *Analytical Communications* 36 (1999) 89-92.
10. Wolf, R. E., Thomas, C., Bohlke, A. Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS, *Applied Surface Science* 127-129 (1998) 299-303.
11. Lonardo, R. F., Yuzefovsky, A. I., Yang, K. X., Michel, R. G., Frame, E. S., Barren, J. Electrothermal atomizer laser-excited atomic fluorescence spectrometry for the determination of phosphorus in polymers by direct solid analysis and dissolution, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 279-285.
12. Sacher, E. The determination of trace inorganic contaminants in polyimides, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 18 (1983) 369-373.

13. Jaskola, M., Korman, A., Stolarz, A. Estimation of the impurity levels in polyimide foils and the life-time of the foils irradiated by charged projectiles, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 590 (2008) 176-180.
14. Krivan, V., Koch, B. Determination of Ca, Cu, Fe, K, Na and Si in polyimides for microelectronics by electrothermal atomic absorption spectrometry involving sample dissolution in organic solvents *Analytical Chemistry* 67 (1995) 3148-3153.
15. Mei, P., Xu, J. J., Guo, J. F., Duan, T. C. Fast Determination of Al residue in polyether ketone ketone by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 42 (2014) 1702-1705.
16. Duarte, A. T., Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Welz, B. Determination of chromium and antimony in polymers from electrical and electronic equipment using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Methods* 5 (2013) 6941-6946.
17. Resano, M., Briceno, J., Belarra, M. A. Direct determination of Hg in polymers by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry - A comparison of the performance of line source and continuum source instrumentation, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 520-529.
18. Rodrigues, L. F., Mattos, J. C. P., Bolzan, R. C., Flores, E. M. M., Duarte, F. A. Determination of trace elements in raw material for polyurethane production using direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 324-331.
19. Resano, M., Florez, M. D., Queralt, I., Margui, E. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 38-46.
20. Borges, A. R., Francois, L. L., Becker, E. M., Vale, M. G. R., Welz, B. Method development for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis, *Microchemical Journal* 119 (2015) 169-175.
21. Mattos, J. C. P., Rodrigues, L. F., Flores, E. M. M., Krivan, V. Determination of trace impurities in aluminum nitride by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 637-643.

22. Jesus, A., Zmozinski, A. V., Damin, I. C. F., Silva, M. M., Vale, M. G. R. Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 71–72 (2012) 86-91.
23. Virgilio, A., Nóbrega, J. A., Rêgo, J. F., Neto, J. A. G. Evaluation of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct determination of chromium in medicinal plants, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 78 (2012) 58-61.
24. Orani, A. M., Han, E., Mandjukov, P., Vassileva, E. Marine sediments monitoring studies for trace elements with the application of fast temperature programs and solid sampling high resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 103 (2015) 131-143.
25. Chen, M. H., Yin, J. H., Jin, R., Yao, L., Sua, B., Lei, Q. Q. Dielectric and mechanical properties and thermal stability of polyimide-graphene oxide composite films, *Thin Solid Films* 584 (2015) 232-237.
26. Lv, F. Z., Liu, L. P., Zhang, Y. H., Li, P. G. Effect of polymer structure on the morphologies and dielectric properties of nanoporous Polyimide Films, *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 1-7.
27. Lee, K., Singh, A., He, J., Massia, S., Kim, B., Raupp, G. Polyimide based neural implants with stiffness improvement, *Sensors and Actuators B: Chemical* 102 (2004) 67-72.
28. Liu, Y., Chung, T. S., Wang, R., Li, D. F., Chng, M. L. Chemical cross-linking modification of polyimide/poly(ether sulfone) dual-layer hollow-fiber membranes for gas separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1190-1195.
29. Stern, S. A. Polymers for gas separations - The next decade, *Journal of Membrane Science* 94 (1994) 1-65.
30. Kupchishin, A. I., Taipova, B. G., Kupchishin, A. A., Kozhamkulov, B. A. Study on the physical and mechanical properties of composites based on polyimide and polycarbonate, *Mechanics of Composite Materials* 51 (2015) 115-118.
31. Gao, C., Han, B., Zhang, S. L., Pang, J. H., Wang, G. B., Jiang, Z. H. Enhanced electrical properties by tuning the phasemorphology of multiwalled carbon nanotube-filled poly(ether ether ketone)/polyimide composites, *Polymer International* 64 (2015) 828-832.
32. O'Neill, M., Kelly, S. M. Photoinduced surface alignment for liquid crystal displays, *Journal of Physics D-Applied Physics* 33 (2000) R67-R84.

33. Baba, A., Kaneko, F., Shinbo, K., Kato, K., Kobayashi, S. Evaluation of liquid crystal molecules on polyimide LB films using attenuated total reflection measurement, *Thin Solid Films* 327 (1998) 353-356.
34. Wu, A. P., Akagi, T., Jikei, M., Kakimoto, M., Imai, Y., Ukishima, S., Takahashi, Y. New fluorescent polyimides for electroluminescent devices based on 2,5-distyrylpyrazine, *Thin Solid Films* 273 (1996) 214-217.
35. Maltsev, E. I., Brusentseva, M. A., Kolesnikov, V. A., Berendyaev, V. I., Kotov, B. V., Vannikov, A. V. Bright blue-green electroluminescence from aromatic polyimides, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 3480-3482.
36. Périchaud, A. A., Iskakov, R. M., Kurbatov, A., Akhmetov, T. Z., Prokohdko, O. Y., Razumovskaya, V. I., Bazhenov, L. S., Apel, P. Y., Voytekunas, V. Y., Abadie, M. J. M. Auto-Reparation of polyimide film coatings for aerospace applications challenges & perspectives, Intech, 2012.
37. Ebewele, R. O., Polymer science and technology, CRC, New York, 2000.
38. Minko, E., Sysel, P., Spergl, M., Splapakova, P. Hyperbranched polyimides prepared from 4,4'4" - Triaminotriphenylmethane and mixed matrix materials based on them, Intech, 2012.
39. Kemp, T. J., McIntyre, R. A. Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3010-3019.
40. Moroi, G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 485-500.
41. Moroi, G., Ciobanu, C., Costea, E., Blbă, N., Palamaru, I. Aspects of polyesterurethanes interaction with metallic ions. I. Influence of sodium cations on thermal behavior of some aliphatic linear polyesters, *Thermochimica Acta* 291 (1997) 95-99.
42. Kleps, T., Piaskiewicz, M. Investigation of the influence of metal-oxides on the thermal degradation of chlorine containing polymers by thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis* 32 (1987) 1785-1789.
43. Kaczmarek, H., Sionkowska, A., Kaminska, A., Kowalonek, J., Swiatek, M., Szalla, A. The influence of transition metal salts on photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide), *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 437-441.
44. Bellucci, F., Nicodemo, L., Monetta, T., Kloppers, M. J., Latanision, R. M. A study of corrosion initiation on polyimide coatings, *Corrosion Science* 33 (1992) 1203-1226.

45. Comizzoli, R. B., Frankenthal, R. P., Milner, P. C., Sinclair, J. D. Corrosion of electronic materials and devices, *Science* 234 (1986) 340-345.
46. Sacher, E. Dielectric properties of polyimide film. II. dc properties, *IEE Trans. Electr. Insul.* 14 (1979) 85-92.
47. Osawa, Z. Role of metals and metal deactivators in polymer degradation, *Polymer Degradation and Stability* 20 (1988) 203-236.
48. Barker, R. E. Mobility and conductivity of ions and in into polymeric solids, *Pure and Applied Chemistry* 46 (1976) 157-170.
49. Krug, F. J. Métodos de preparo de amostras - Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1 ed., Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008.
50. Bendicho, C., Loos Vollebregt, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic-absorption spectrometry using commercial atomizers - A Review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 353-374.
51. Welz, B., Atomic absorption spectrometry, 3 ed., VCH, Weinheim, 1985, pp. 506.
52. Langmyhr, F. J. The solid sampling technique of atomic absorption spectrophotometry - what can the method do?, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 322 (1985) 654-656.
53. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.
54. Kurfurst, U., Pauwels, J., Grobecker, K. H., Stoeppler, M., Muntau, H. Microheterogeneity of trace-elements in reference materials - Determination and statistical evaluation, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 345 (1993) 112-120.
55. Kurfurst, U. Potential relevance of imprecise data from solid sample analysis with graphite-furnace AAS *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993) 556-559.
56. Mohl, C., Grobecker, K. H., Stoeppler, M. Homogeneity studies in reference materials with Zeeman solid sampling GFAAS, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 328 (1987) 413-418.
57. Belarra, M. A., Crespo, C., Martinez-Garbayo, M. P., Castillo, J. R. Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 1855-1860.

58. Resano, M., Belarra, M. A., Castillo, J. R., Vanhaecke, F. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1383-1388.
59. Schlemmer, G., Welz, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 41 (1986) 1157-1165.
60. Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I. Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry. Organization and classification of data by multivariate methods. Invited lecture, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992) 147-153.
61. Slavin, W., Carnrick, G. R. The possibility of standarless furnace atomic-absorptions spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 39 (1984) 271-282.
62. Volynsky, A. B. Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how?, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 139-149.
63. Volynsky, A. B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 1573-1589.
64. Volynsky, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 103-150.
65. Ortner, H. M., Bulska, E., Rohr, U., Schlemmer, G., Weinbruch, S., Welz, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry - mechanisms of action (A tutorial review), *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1835-1853.
66. Volynsky, A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 1799-1821.
67. Huang, M. D., Krivan, V. Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high - purity niobium pentoxide, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 227-234.
68. Vassileva, E., Baeten, H., Hoenig, M. Discussion of parameters associated with the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in slurried environmental samples, *Fresenius, Journal of Analytical Chemistry* 369 (2001) 159-165.

69. Vothbeach, L. M., Shrader, D. E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2 (1987) 45-50.
70. Beach, L. M., Rettberg, T. M., Shrader, D. E. Application of reduced palladium as a chemical modifier, *American Chemical Society* 195 (1988) 450-452.
71. Volynsky, A. B., Wennrich, R. Efficiency of Pt and Ir modifiers for the simultaneous determination of As, Se and In in a sodium sulphate matrix by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 59 (2003) 277-286.
72. Imai, S., Sugimoto, A., Hayashi, M., Yonetani, A., Iwamoto, E., Hayashi, Y. Comparison of chemical modifiers in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with boron nitride tube and platform furnaces for mercury, *Analytical Sciences* 16 (2000) 739-742.
73. Giacomelli, M. B. I. O., Silva, J. B. B. d., Saint'Pierre, T. D., Curtius, A. J. Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 77 (2004) 151-156.
74. L'Vov, B. V. Mechanism of action of a palladium modifier, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 1659-1668.
75. Volynskii, A. B. Chemical modifiers based on platinum-group metal compounds in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 59 (2004) 502-520.
76. Volynskii, A. B. Use of organic matrix modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 50 (1995) 2-29.
77. Volynskii, A. B. Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 905-921.
78. Gilchrist, G. F. R., Chakrabarti, C. L., Byrne, J. P. Effect of ascorbic acid on the appearance temperature of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 4 (1989) 533-538.
79. Volynsky, A. B., Sedykh, E. M., Bannykh, L. N. Ascorbic acid as a matrix modifier for determination of tin in concentrated boric acid solution by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 38 (1991) 761-765.
80. Matsusaki, K., Yoshino, T., Yamamoto, Y. The removal of chloride interference in determination of chromate ion by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Analytica Chimica Acta* 113 (1980) 247-252.

81. Volynsky, A. B., Tikhomirov, S. V., Senin, V. G., Kashin, A. N. Some processes occurring in graphite furnaces used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers, *Analytica Chimica Acta* 284 (1993) 367-377.
82. Kantor, T. On the mechanisms of organic acid modifiers used to eliminate magnesium chloride interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 1599-1612.
83. Vothbeach, L. M., Shrader, D. E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2 (1987) 45-50.
84. Hornung, M., Krivan, V. Determination of trace impurities in high-purity tungsten by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using a transversely heated graphite tube, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 3444-3451.
85. Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J. R. Investigation and elimination of chloride interference on thallium in graphite furnace atomic absorption spectrometry I, *Analytical Chemistry* 60 (1988) 2567-2572.
86. Heinrich, H. J., Kipphardt, H. Application of methane as a gaseous modifier for the determination of silicon using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 70 (2012) 68-73.
87. Migon, C., Courau, P., Gentili, B. Determination of atmospheric aluminum by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry under Ar + CH<sub>4</sub> flow, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 50 (1993) 183-191.
88. Volynsky, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 1607-1644.
89. Protective Clothing with P84<sup>®</sup>, Evonik 2015. Disponível em: <<http://www.p84.com/product/p84/en/application-areas/protective-clothing/pages/default.aspx>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
90. Braided Packings, Evonik 2015. Disponível em: <<http://www.p84.com/product/p84/en/application-areas/braided-packings/pages/default.aspx>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
91. Insulating Material, Evonik 2015. Disponível em: <<http://www.p84.com/product/p84/en/application-areas/insulating-material/pages/default.aspx>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.



- 
92. Electronics Industry, Evonik 2015. Disponível em: <<http://www.p84.com/product/p84/en/application-areas/electronics-industry/pages/default.aspx>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  93. DuPont<sup>®</sup> Electronic Materials Go to Mars and Beyond, DuPont 2015. Disponível em: <<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/uses-and-applications/electronics-to-mars.html>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  94. Kapton<sup>®</sup> for aircraft thermal/acoustic insulation systems, DuPont 2015. Disponível em: <<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/case-studies/kapton-for-aircraft-insulation-systems.html>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  95. Kapton<sup>®</sup> EN chosen for L'Garde solar sail. DuPont 2015. Disponível em: <<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/case-studies/kapton-en-for-solar-sail.html>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  96. Kapton<sup>®</sup> used as the primary electrical insulation in aerospace applications, DuPont 2015. Disponível em: <<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/uses-and-applications/kapton-for-aerospace-electrical-insulation.html>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  97. Kapton<sup>®</sup> FN for Winding Wire Insulation Systems in Eurotram Engines, DuPont 2015. Disponível em: <<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/case-studies/kapton-fn-for-winding-wire-insulation-systems-in-eurotram-engine.html>>. Acesso em: 08 de julho de 2015.
  98. Mello, P. A., Diehl, L. O., Oliveira, J. S. S., Muller, E. I., Mesko, M. F., Flores, E. M. M. Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 95-102.
  99. Bizzi, C. A., Flores, E. L. M., Nobrega, J. A., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mortari, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 332-338.
  100. Nobrega, J. A., Pirola, C., Fialho, L. L., Rota, G., Jordao, C., Pollo, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become?, *Talanta* 98 (2012) 272-276.

101. Grindlay, G., Mora, J., Loos-Vollebregt, M., Vanhaecke, F. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.
102. Allain, P., Jaunault, L., Mauras, Y., Mermet, J. M., Delaporte, T. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1497-1498.
103. Evans, E. H., Giglio, J. J. Interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry - A Review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 1-18.
104. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., de Loos-Vollebregt, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
105. Gouveia, S. T., Silva, F. V., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., Nobrega, J. A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Analytica Chimica Acta* 445 (2001) 269-275.
106. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
107. Flores, E. M. D., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G. Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
108. Veillon, C., Guthrie, B. E., Wolf, W. R. Retention of chromium by graphite-furnace tubes, *Analytical Chemistry* 52 (1980) 457-459.
109. Slavin, W., Manning, D. C., Carnick, G. R. The stabilized temperature platform furnace, *Atomic spectroscopy journal perkin elmer* 2 (1981) 137-145.
110. Meyer, G., Scheffer, F. E. C. The properties of nickel carbide, *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953) 486-486.