

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Gabrielle Dineck Iop

**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E  
ULTRAVIOLETA DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E  
ELETRÔNICOS PARA DETERMINAÇÃO DE Br, Cd, Cr, Hg, Pb E Sb**

Santa Maria, RS

2017

**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E  
ULTRAVIOLETA DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E  
ELETRÔNICOS PARA DETERMINAÇÃO DE Br, Cd, Cr, Hg, Pb E Sb**

---

**por**

**Gabrielle Dineck Iop**

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

2017

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

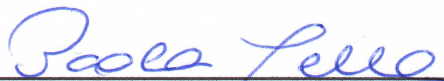
**DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E  
ULTRAVIOLETA DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E  
ELETRÔNICOS PARA DETERMINAÇÃO DE Br, Cd, Cr, Hg, Pb E Sb**

Elaborada por

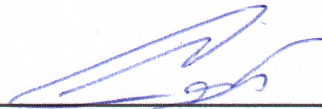
**Gabrielle Dineck Iop**

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

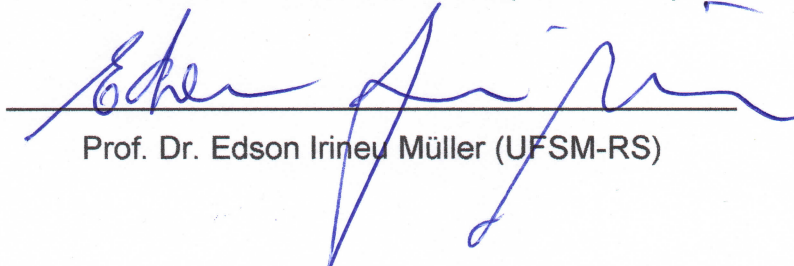
**COMISSÃO EXAMINADORA:**



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Paola de Azevedo Mello - Orientadora (UFSM-RS)



Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)



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

Santa Maria, 9 de março de 2017

## Declaração

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

*Gabrielle Dineck Iop*

---

Gabrielle Dineck Iop

## AGRADECIMENTOS

---

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo incentivo à pesquisa por meio da bolsa de mestrado.

À Prof. Dra. **Paola de Azevedo Mello**, pela orientação neste trabalho, pelo exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Ao Prof. Dr. **Cezar Augusto Bizzi**, pelas contribuições e discussões neste trabalho, bem como pela amizade e convívio.

Aos membros do exame de qualificação Profs. Drs. **Juliano S. Barin** e **Fábio A. Duarte**, pelas contribuições neste trabalho. Aos Profs. Drs. **Adilson Ben da Costa** e **Edson Irineu Müller**, pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas sugestões, que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs, **Érico Marlon de Moraes Flores**, **Rochele Sogari Picoloto**, **Rodrigo Cordeiro Bolzan**, **José Neri Gottfried Paniz** e **Valderi Luiz Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como pela amizade e pelo convívio.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e disposição para colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir** e **Valéria**, pelo auxílio e providências.

Em especial, agradeço a minha família que sempre me incentivou a estudar e deu suporte para que isso fosse possível.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b><i>ix</i></b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b><i>xiv</i></b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b><i>xvi</i></b>
<b>RESUMO .....</b>	<b><i>xviii</i></b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b><i>xix</i></b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1 Polímeros.....</b>	<b>6</b>
2.1.1.1 Aditivos para polímeros.....	7
2.1.1.1.1 Estabilizantes .....	7
2.1.1.1.2 Plastificantes .....	7
2.1.1.1.3 Pigmentos .....	8
2.1.1.1.4 Retardantes de chama.....	8
<b>2.2 DETERMINAÇÃO DE BROMO E METAIS EM POLÍMEROS .....</b>	<b>8</b>
2.2.1 Técnicas de análise direta.....	9
2.2.2 Cromatografia de íons (IC) .....	12
2.2.3 Técnicas espectrométricas multielementares: ICP-OES e ICP-MS.....	13
<b>2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA MATERIAL POLIMÉRICO.....</b>	<b>14</b>
2.3.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) <sup>34,46</sup> .....	19
2.3.2 Combustão <sup>34,46</sup> .....	20
2.3.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV).....	20
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 INSTRUMENTAÇÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 REAGENTES .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4 PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO .....</b>	<b>32</b>

<b>3.5 PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação         micro-ondas (MAWD).....</b>	<b>33</b>
<b>3.5.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas         (MIC).....</b>	<b>34</b>
<b>3.5.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação         micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV).....</b>	<b>34</b>
3.5.3.1 Avaliação da solução de decomposição .....	36
3.5.3.2 Avaliação da atmosfera no interior do frasco de decomposição ....	37
3.5.3.3 Avaliação da potência de irradiação .....	37
3.5.3.4 Avaliação do tempo de irradiação .....	37
<b>3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO EM SOLUÇÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>3.7 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ RESIDUAL.....</b>	<b>38</b>
<b>3.8 RESUMO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>38</b>
<b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE WEEE .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 DECOMPOSIÇÃO DE WEEE UTILIZANDO MÉTODOS DE     REFERÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE BROMO E METAIS.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO MÉTODO DE     DECOMPOSIÇÃO POR MAWD-UV .....</b>	<b>47</b>
4.3.1 Programa de irradiação .....	47
4.3.2 Eficiência de decomposição com o uso da lâmpada UV.....	49
4.3.3 Influência da solução de decomposição.....	54
4.3.3.1 Soluções de HNO <sub>3</sub> .....	54
4.3.3.2 Mistura de HNO <sub>3</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	57
4.3.3.3 Soluções alcalinas .....	63
4.3.4 Influência da quantidade de oxigênio na atmosfera do frasco de decomposição .....	64
4.3.5 Avaliação da potência do programa de irradiação.....	68
4.3.6 Avaliação do tempo de irradiação .....	72
<b>4.4 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DO MÉTODO MAWD-UV PARA     DETERMINAÇÃO DE BROMO.....</b>	<b>74</b>

<b>4.5 AVALIAÇÃO DA MAWD-UV PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BROMO E METAIS .....</b>	<b>74</b>
<b>4.6 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO.....</b>	<b>78</b>
<b>4.6.1 Ensaios de recuperação .....</b>	<b>78</b>
<b>4.6.2 Decomposição de material de referência certificado.....</b>	<b>79</b>
<b>4.6.3 Figuras de mérito .....</b>	<b>81</b>
<b>4.6.4 Aplicação do método MAWD-UV para outras amostras de WEEE.....</b>	<b>84</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>7 ANEXO 1 .....</b>	<b>95</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	(A) Lâmpada de emissão UV para decomposição e (B) espectro de emissão da lâmpada de Cd. Adaptado de Florian e Knapp. <sup>50</sup> .....	21
<b>Figura 2.</b>	Sequência para separação da parte polimérica de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. ....	31
<b>Figura 3.</b>	Sequência de etapas para a decomposição por MAWD-UV: (A) lâmpada de emissão UV e dispositivos de PTFE, sendo (1) o dispositivo de PTFE da base, que é inserido primeiramente no frasco e (2) o dispositivo superior, que é inserido junto à lâmpada; (B) dispositivo de PTFE com 5 mL de reagente e adição da amostra; (C) posicionamento da lâmpada no interior do frasco e (D) inserção de mais 10 mL de reagente, totalizando 15 mL. ....	35
<b>Figura 4.</b>	Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados. *Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS. ....	39
<b>Figura 5.</b>	Espectro de infravermelho obtido para a amostra de teclado. ....	42
<b>Figura 6.</b>	(A) Imagem obtida por SEM da amostra de teclado para computador utilizada para desenvolvimento do método de decomposição e (B) uma região ampliada da imagem. ....	44
<b>Figura 7.</b>	Espectro pontual obtido por difração de raios-X para a amostra de teclado. ....	44
<b>Figura 8.</b>	(A) Perfil do programa de irradiação otimizado por Pereira <i>et al.</i> <sup>10</sup> e (B) perfil do programa de irradiação modificado. Decomposição de 200 mg de teclado com 6 mL de HNO <sub>3</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> por MAWD. ....	47
<b>Figura 9.</b>	Perfil do programa de irradiação otimizado para a decomposição de 200 mg de teclado com 15 mL de HNO <sub>3</sub> 3 mol L <sup>-1</sup> por MAWD-UV. ....	49

- Figura 10.** Concentração de carbono para diferentes concentrações de ácido utilizadas para a decomposição de teclado por MAWD e por MAWD-UV. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta..... 50
- Figura 11.** Aspecto dos digeridos finais obtidos por MAWD, MAWD modificada e MAWD-UV, para as diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  utilizadas..... 51
- Figura 12.** Acidez residual para diferentes concentrações de ácido por MAWD e MAWD-UV. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta..... 52
- Figura 13.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para a decomposição utilizando diferentes misturas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  no método de MAWD-UV. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta..... 53
- Figura 14.** Concentração de bromo para as soluções de  $\text{HNO}_3$  de diferentes concentrações, utilizadas para a decomposição de teclado. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). A linha contínua representa a média do valor de referência e as linhas tracejadas representam o limite superior e inferior, considerando o desvio-padrão. \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta. .... 55
- Figura 15.** Espectros pontuais de raios-X dos resíduos da decomposição de teclado por MAWD-UV utilizando  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ..... 56
- Figura 16.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual, para a decomposição de 200 mg de teclado por MAWD-UV com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes concentrações. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta. .... 58

- Figura 17.** Espectros das redondezas da linha de emissão de bromo (154,065 nm) obtidos na etapa de determinação por ICP-OES de digeridos com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde: (—) solução de referência de bromo a  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ , (—) digerido diluído 15 vezes contendo  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (—) digerido diluído 20 vezes contendo  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (—) digerido diluído 20 vezes contendo  $4,7 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A concentração de bromo no digerido diluído é de  $7 \text{ mg L}^{-1}$ ..... 59
- Figura 18.** Concentração de bromo para a decomposição por MAWD-UV utilizando com mistura de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta..... 60
- Figura 19.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para a decomposição por MAWD-UV com mistura de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em diferentes concentrações. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta..... 61
- Figura 20.** Concentração de bromo para a MAWD-UV com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta. .... 62
- Figura 21.** Concentração de carbono para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  associado a  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta..... 64
- Figura 22.** Concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  associado a  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta..... 65
- Figura 23.** Espectro pontual de raios-X do resíduo da decomposição utilizando  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 bar de  $\text{O}_2$ .. 66

- Figura 24.** Concentração de carbono para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pressão de  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica a decomposição incompleta da amostra..... 67
- Figura 25.** Concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pressão de  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta..... 67
- Figura 26.** Perfil da pressão e potência desenvolvidos durante o programa de irradiação para o método MAWD-UV. Decomposição de 200 mg de teclado com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,3 \text{ mol L}^{-1}$  (15 mL)..... 69
- Figura 27.** Perfil da pressão e potência desenvolvidos durante o programa de irradiação com potência de 1000 W para o método MAWD-UV. Decomposição de 200 mg de teclado com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  (15 mL)..... 70
- Figura 28.** (A) Concentração de carbono e (B) concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando diferentes potências de irradiação. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). ... 71
- Figura 29.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). ..... 72
- Figura 30.** Concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). ..... 73

<b>Figura 31.</b>	Condições otimizadas para a recuperação de bromo, onde: 1 - mistura de $\text{HNO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ $5,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2 - mistura de $\text{HNO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 bar de $\text{O}_2$ ; 3 - mistura de $\text{HNO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com potência de 1000 W; 4 - mistura de $\text{HNO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com tempo total de programa de irradiação de 50 minutos.....	74
<b>Figura 32.</b>	Comparação do aspecto das lâmpadas de emissão UV, com diferentes tempos de uso.....	84
<b>Figura A1.</b>	Espectro de infravermelho obtido para a amostra de mouse óptico.....	95
<b>Figura A2.</b>	Espectro de infravermelho obtido para a amostra de telefone celular.....	96
<b>Figura A3.</b>	Espectro de infravermelho obtido para a amostra de controle remoto de ar condicionado.....	97

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Técnicas de análise direta utilizadas para a determinação de bromo e metais em materiais poliméricos. ....	10
<b>Tabela 2.</b>	Métodos de preparo de amostras comumente empregados para materiais poliméricos para a determinação de bromo e metais. ..	15
<b>Tabela 3.</b>	Métodos de decomposição por MAWD-UV disponíveis na literatura para posterior determinação de metais. ....	23
<b>Tabela 4.</b>	Condições operacionais para as determinações de Br, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb por ICP-OES, ICP-MS e FI-CVG-ICP-MS. ....	27
<b>Tabela 5.</b>	Radionuclídeos monitorados e energia aplicada para a análise por ativação neutrônica (de acordo com IPEN-SP). ....	32
<b>Tabela 6.</b>	Programa de irradiação para decomposição de teclado por MAWD. ....	33
<b>Tabela 7.</b>	Programa de irradiação utilizado para a decomposição por MAWD-UV. ....	36
<b>Tabela 8.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais no teclado por IC <sup>a</sup> , ICP-OES <sup>b</sup> e FI-CVG-ICP-MS <sup>c</sup> após decomposição por MAWD* e MIC** e por NAA (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3). ....	45
<b>Tabela 9.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais no CRM de polietileno de baixa densidade (EC681k), após decomposição por MIC* e MAWD** e determinação por IC <sup>a</sup> , ICP-OES <sup>b</sup> e FI-CVG-ICP-MS <sup>c</sup> (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3). ....	46
<b>Tabela 10.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS*, após MAWD-UV utilizando misturas de HNO <sub>3</sub> e HCl, em diferentes concentrações (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3). ....	75
<b>Tabela 11.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS*, respectivamente após MAWD-UV utilizando misturas de HNO <sub>3</sub> e HCl em diferentes concentrações com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5,3 mol L <sup>-1</sup> (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3). ....	76

<b>Tabela 12.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS* após decomposição utilizando misturas de HNO <sub>3</sub> e HCl com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5,3 mol L <sup>-1</sup> (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3).....	77
<b>Tabela 13.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS*, para o ensaio de recuperação nas condições otimizadas para o método MAWD-UV (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3).....	79
<b>Tabela 14.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS* em CRMs de polietileno de baixa densidade (EC680k e EC681k) após decomposição empregando a MAWD-UV (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3).....	80
<b>Tabela 15.</b>	Resumo dos parâmetros dos métodos de decomposição para WEEE: MAWD, MIC e MAWD-UV. ....	82
<b>Tabela 16.</b>	Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS* para amostras de WEEE decompostas por MAWD-UV (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3).....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

- ABS**, acrilonitrila butadieno estireno, do inglês, *acrylonitrile butadiene styrene*
- AAS**, espectrometria de absorção atômica, do inglês, *atomic absorption spectrometry*
- CRM**, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*
- DECA**, óxido de decabromodifenila, do inglês, *decabrominated diphenyl oxide*
- ED-XRF**, fluorescência de raios-X por dispersão de energia, do inglês, *energy dispersive X-ray fluorescence*
- EEE**, equipamentos elétricos e eletrônicos, do inglês, *electrical and electronic equipment*
- F AAS**, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*
- FEP**, fluoroetileno propileno, do inglês, *fluorinated ethylene propylene*
- FI-CVG-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor e injeção em fluxo, do inglês, *flow-injection chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry*
- FI-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e injeção em fluxo, do inglês, *flow-injection graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- FI-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com injeção em fluxo, do inglês, *flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry*
- GD-OES**, espectrometria de emissão óptica com descarga luminosa, do inglês, *glow discharge optical emission spectrometry*
- GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- HDPE**, polietileno de alta densidade, do inglês, *high density polyethylene*
- HIPS**, poliestireno de alto impacto, do inglês, *high impact polystyrene*
- HP-ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado de alto desempenho, do inglês, *high performance inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- HR-CS-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite, do inglês, *high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- HXRF**, análise portátil de fluorescência de raios-X, do inglês, *handheld X-ray fluorescence analysis*
- IC**, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*
- ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- ISE**, eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*
- LA-ICP-MS**, ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*
- LOD**, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*
- LDPE**, polietileno de baixa densidade, do inglês, *low density polyethylene*
- LIBS**, espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser, do inglês, *laser-induced breakdown spectroscopy*
- LOQ**, limite de quantificação, do inglês, *limit of quantification*



- MAWD**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*
- MAWD-UV**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês, *microwave and ultraviolet-assisted wet digestion*
- MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*
- NAA**, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*
- OCTA**, óxido de octabromodifenila, do inglês, *octabrominated diphenyl oxide*
- PA**, poliamida, do inglês, *polyamide*
- PBBs**, bifenil polibromados, do inglês, *polybrominated biphenyls*
- PBDEs**, éteres de difenilas polibromadas, do inglês, *polybrominated diphenyl ethers*
- PC**, policarbonato, do inglês, *polycarbonate*
- PE**, polietileno, do inglês, *polyethylene*
- PE/PP (blenda)**, blenda de polietileno/polipropileno, do inglês, *polyethylene/polypropylene blend*
- PEEK**, poliéter-éter-cetona, do inglês, *polyetheretherketone*
- PET**, politereftalato de etileno, do inglês, *polyethylene terephthalate*
- PFA**, perfluoralcóxi, do inglês, *perfluoroalkoxy*
- PP**, polipropileno, do inglês, *polypropylene*
- PPO**, óxido de polifenileno, do inglês, *polyphenylene oxide*
- PS**, poliestireno, do inglês, *polystyrene*
- PTFE**, politetrafluoretileno, do inglês, *polytetrafluoroethylene*
- PTFE-TFM**, politetrafluoretileno modificado, do inglês, *modified polytetrafluoroethylene*
- PVC**, policloreto de vinila, do inglês, *polyvinyl chloride*
- RoHS**, Restrição ao Uso de Certas Substâncias Perigosas, do inglês, *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances*
- RSD**, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*
- SAN**, estireno acrilonitrila, do inglês, *styrene acrylonitrile*
- SB**, butadieno estireno, do inglês, *styrene butadiene*
- SEM**, microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *scanning electron microscopy*
- SS-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem de sólidos, do inglês, *solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- SS-HR-CS-GF AAS**, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem de sólidos, do inglês, *high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with solid sampling*
- TBBPA**, tetrabromobisfenol A, do inglês, *tetrabromobisphenol A*
- TMAH**, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês, *tetramethylammonium hydroxide*
- TPO**, poliéster termoplástico, do inglês, *thermoplastic polyester*
- TXRFS**, espectrometria de fluorescência de raios-X de reflexão total, do inglês, *total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy*
- UV**, ultravioleta, do inglês, *ultraviolet*
- WEEE**, resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, do inglês, *waste electric and electronic equipment*
- XRF**, fluorescência de raios-X, do inglês, *X-ray fluorescence*

## RESUMO

---

Neste trabalho, o método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV) foi desenvolvido para o preparo de amostras de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE) e posterior determinação de Br, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A fração polimérica de um teclado para computador foi utilizada como amostra modelo para as otimizações. Valores de referência foram obtidos utilizando a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC), segundo métodos da literatura, além de análise por ativação neutrônica (NAA). A exatidão do método de MAWD-UV foi avaliada através de ensaios de recuperação e decomposição de material de referência certificado (CRM). A eficiência de decomposição por MAWD-UV foi avaliada pela determinação de carbono e de acidez residual dos digeridos e comparada com aquela obtida por MAWD, com uso de soluções de  $\text{HNO}_3$  com concentrações de 1 a 14 mol  $\text{L}^{-1}$ . Foi possível observar melhor eficiência de decomposição com uso das lâmpadas UV, para soluções de ácido mais diluídas. Para a MAWD-UV, foram avaliados os principais parâmetros, tais como a solução de decomposição (soluções de  $\text{HNO}_3$ , soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou soluções alcalinas), a atmosfera no frasco de decomposição (5 ou 10 bar de  $\text{O}_2$ ), e o programa de irradiação (potência e tempo). Recuperações quantitativas para bromo e metais foram obtidas quando foi utilizada a mistura de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ , com tempo total do programa de decomposição de 60 min, incluindo o tempo de arrefecimento. Quanto à exatidão do método, os resultados obtidos para a decomposição dos CRMs de polietileno de baixa densidade (EC680k e EC681k) usando a MAWD-UV não apresentaram diferença estatística significativa em relação aos valores certificados, exceto para cromo. Limites de quantificação de 0,010  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Cd) a 4,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Br) foram obtidos, os quais atendem às exigências da legislação. O método MAWD-UV permitiu a determinação de bromo e de metais utilizando um método único de preparo de amostra, empregando ácidos diluídos, com eficiência de decomposição adequada e sem perdas de bromo.

## ABSTRACT

---

In this work, a method for ultraviolet and microwave-assisted wet digestion (MAWD-UV) was developed for digestion of waste electrical and electronic equipment (WEEE) for further determination of Br, Cd, Cr, Hg, Pb and Sb by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The polymeric portion of a keyboard for desktop computer was used as a sample model for method optimization. Reference values were obtained using microwave-assisted wet digestion (MAWD) and microwave-induced combustion (MIC) methods from literature, as well as neutron activation analysis (NAA). Accuracy of MAWD-UV was investigated by spike recovery experiments and digestion of certified reference materials (CRMs). Digestion efficiency of MAWD-UV was evaluated by the determination of carbon content and residual acidity in digests and it was compared with that obtained by MAWD, using 1 to 14 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solutions. It was possible to observe an improvement on the digestion efficiency by using the UV lamps for more diluted solutions. The main parameters of MAWD-UV were investigated, as the digestion solution (HNO<sub>3</sub> solutions, HNO<sub>3</sub> and HCl solutions, addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or alkaline solutions), the atmosphere on the digestion vessel (5 or 10 bar of O<sub>2</sub>), and the irradiation program (power and time). Quantitative recoveries for bromine and metals were obtained using a mixture containing 0.5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl, with 5.3 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with a 60 min total digestion time (including cooling). With regard to the accuracy, the results obtained for digestion of CRMs of low density polyethylene (EC680k and EC681k) using MAWD-UV presented no statistical difference in comparison to the certified values, except for chromium. Limits of quantification from 0.010 µg g<sup>-1</sup> (Cd) to 4.5 µg g<sup>-1</sup> (Br) were obtained, in agreement to the legislation requirements. The MAWD-UV method allowed the determination of bromine and metals using a single sample preparation method, with diluted acids, suitable digestion efficiency and no bromine losses.



# 1 INTRODUÇÃO

---

Com o desenvolvimento da tecnologia, equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE, do inglês *electrical and electronic equipment*) vem sofrendo constante aprimoramento e, com isso, seu descarte de maneira prematura tem aumentado. Além disso, a comercialização de forma ilegal e a falta de regulamentação ambiental, contribuem para o descarte e/ou reciclagem de maneira inadequada.<sup>1</sup>

Os EEE variam quanto a sua composição, sendo constituídos basicamente por metais (placas de circuitos, baterias, entre outros), polímeros, colas e adesivos. A parte plástica é composta por polímeros ou blendas e aditivos para resistência química, térmica e mecânica. Alguns dos aditivos, como substâncias contendo metais pesados e compostos retardantes de chama, podem causar danos ao meio ambiente, bem como à saúde humana.<sup>1,2</sup>

Os retardantes de chama atuam na decomposição da molécula carbônica do polímero durante a combustão, bloqueando os radicais livres formados e, desta forma, interrompendo ou retardando o processo de queima. Durante esta reação, parte dos compostos são degradados, podendo gerar vapores tóxicos, que podem ser bioacumulados e associados a doenças degenerativas.<sup>3</sup> Compostos orgânicos podem ser utilizados como retardantes de chama na composição dos materiais poliméricos. Dentre estes, são comumente utilizados éteres de difenilas polibromadas (PBDEs) ou compostos bifenil polibromados (PBBs), além de compostos contendo Sb.<sup>1,3</sup> Adicionalmente, outras classes de aditivos podem ser incorporadas, como os estabilizantes e plastificantes (compostos de Cd, Pb e Zn) e pigmentos (TiO<sub>2</sub>, ZnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Em função da toxicidade e do impacto ambiental causados pelos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE, do inglês *waste electric and electronic equipment*), algumas normativas foram criadas com o intuito de regular as quantidades de elementos e substâncias nesses materiais. A União Europeia estabeleceu a Restrição ao Uso de Certas Substâncias Perigosas (RoHS, do inglês *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances*, diretiva 2011/65/EU) em WEEE, especificando a quantidade máxima permitida para alguns elementos (como Cd, Cr(VI), Hg, e Pb) e para compostos polibromados.<sup>4</sup> Para o composto bifenil polibromado e éter difenílico polibromado (pentaPBDE e octaPBDE), Cr (VI), Hg e

Pb, a concentração máxima é de 0,1%, de acordo com esta diretiva. Já, para Cd a concentração máxima permitida é de 0,01%. Apesar do Sb não estar incluído na diretiva RoHS, o conhecimento da sua concentração é importante, uma vez que compostos de antimônio são adicionados em WEEE, como retardantes de chama.<sup>3,5</sup>

Diante de tais exigências, o monitoramento de bromo, bem como de metais, tem despertado interesse e com isso, há a necessidade de desenvolvimento de métodos que possibilitem a determinação destes elementos. Porém, o desenvolvimento de métodos neste contexto é considerado um desafio analítico, tanto do ponto de vista do preparo de amostras, como da determinação dos analitos exigidos, particularmente no caso da determinação de bromo.

Levando em consideração a porção polimérica, métodos de análise direta, os quais proporcionam um menor manuseio das amostras, podem ser consideradas opções para atender as exigências da legislação e da indústria. Neste contexto, técnicas como a análise por ativação neutrônica (NAA),<sup>6</sup> a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF),<sup>7</sup> a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)<sup>8</sup> e a ablação com laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)<sup>9</sup> são utilizadas para a análise de halogênios e metais. Contudo, estas técnicas são mais suscetíveis a problemas quanto à homogeneidade, além da necessidade do uso de padrões com composição similar à matriz (no caso da XRF e LA-ICP-MS). Adicionalmente, a técnica de NAA não é muito comum em laboratórios de pesquisa, uma vez que é necessário o uso de um reator nuclear, além de comumente demandar elevado tempo de análise.

Além dos métodos de análise direta, os halogênios e metais podem ser quantificados por técnicas espectrométricas, tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)<sup>10</sup> e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).<sup>10</sup> Em relação aos halogênios, estes também podem ser determinados por cromatografia de íons (IC)<sup>11</sup> com um detector de condutividade e por potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE).<sup>12</sup> Entretanto, é necessária uma etapa de pré-tratamento da amostra, proporcionando recuperação quantitativa dos analitos e remoção e/ou degradação da matriz. Alguns métodos, como a combustão,<sup>13</sup> a extração,<sup>14</sup> a piroidólise<sup>12</sup> e a decomposição por via úmida<sup>15</sup> têm sido empregados para a determinação de halogênios ou metais em diversas matrizes. Entretanto, poucos trabalhos têm relatado o uso da decomposição por via úmida para a determinação de halogênios<sup>5,6</sup> em conjunto com

---

a determinação de metais. Isso ocorre principalmente porque é comum o uso de ácidos oxidantes para decomposição da matéria orgânica e determinação de metais, porém, os halogênios podem ser perdidos por volatilização em meio ácido.<sup>5</sup>

Considerando a dificuldade da decomposição dos WEEE, bem como a importância de conhecer a concentração de bromo e metais nesses materiais, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de preparo de amostras utilizando a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV), combinando um método em sistema fechado, com uso de ácidos diluídos, para posterior determinação de Br, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb por técnicas espectrométricas multielementares.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*Esta revisão bibliográfica está dividida em três partes. Na primeira parte, serão abordados os aspectos gerais dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, polímeros e alguns aditivos que são utilizados para melhorar as propriedades dos mesmos. Na segunda parte, serão apresentadas algumas técnicas analíticas comumente utilizadas para a determinação de halogênios e metais. Por fim, na terceira parte será feita uma breve abordagem sobre os principais métodos empregados para a decomposição de materiais poliméricos.*

## 2.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS E ELETRÔNICOS

O consumo crescente de EEE, como celulares, computadores pessoais, TVs e outros, devido às inovações tecnológicas, bem como pela diminuição da vida útil de tais equipamentos, vem contribuindo para um aumento nos descartes destes materiais. Consequentemente, os WEEE vêm aumentando e sua reciclagem se tornou essencial, bem como atenção especial vem sendo dada a este tipo de resíduo.<sup>2</sup> Desta forma, novas legislações foram introduzidas a fim de promover o descarte e reciclagem de maneira adequada. As consequências de um tratamento incorreto para descarte e/ou reciclagem dos WEEE vão desde a exposição a materiais potencialmente nocivos utilizados para o processamento dos EEE, aos humanos, bem como danos ao meio ambiente.<sup>1</sup>

Dada a relevância do descarte e aproveitamento dos WEEE, alguns países implantaram estratégias para o aproveitamento desse tipo de resíduo, sendo que a maioria segue as diretivas implantadas na Europa. A mais conhecida é a RoHS, diretiva 2011/65/EU, a qual especifica a concentração máxima permitida para alguns metais e compostos adicionados ao material polimérico, para o descarte e/ou reciclagem.<sup>1,2</sup>

### 2.1.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas, de composição orgânica, formadas por um ou mais monômeros. Estes materiais possuem elevada massa molar e são divididos, basicamente em plásticos, borrachas e fibras. Os polímeros são utilizados em diversos ramos industriais, sendo aplicados em setores automotivos, elétricos e eletrônicos, embalagens, entre outros. Dependendo da finalidade de uso do material polimérico, este tem que ser aprimorado, a fim de melhorar suas propriedades.<sup>16</sup> A aditivção destes materiais é uma estratégia comum e viável para o melhoramento das propriedades, quanto a alteração de cor, modificação da rigidez, melhoramento da estabilidade química e resistência mecânica, térmica ou química.<sup>3,17</sup>

Aos polímeros que constituem os WEEE, os aditivos são adicionados para melhorar as propriedades mecânicas, físicas e térmicas do material. Tais aditivos

podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos e, dependendo da composição, é necessário o conhecimento da concentração destes compostos no produto final, uma vez que podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana.<sup>2</sup>

### **2.1.1.1 Aditivos para polímeros**

Aditivos são compostos adicionados em menores proporções, a fim de melhorar o processamento, as propriedades e a aparência dos polímeros. Para que sejam adicionados aos polímeros, os aditivos devem ser estáveis, atóxicos, de baixo custo, dentre outros requisitos. São comumente adicionados em WEEE aditivos com características estabilizantes, plastificantes, pigmentos e retardantes de chama.<sup>3,17</sup>

#### 2.1.1.1.1 Estabilizantes

Os estabilizantes são utilizados com o intuito de preservar as características dos materiais poliméricos. Esta classe de aditivos deve evitar ou retardar o processo de degradação. Dentre os tipos de estabilizantes, os fotoestabilizantes podem ser utilizados para evitar a degradação causada pela radiação UV, bloqueando ou absorvendo os raios UV da superfície do material. Os tipos de fotoestabilizadores que podem ser utilizados são os bloqueadores (pigmentos opacos, TiO<sub>2</sub>, ZnO), os absorvedores da radiação UV, os desativadores e os antioxidantes primários ou secundários.<sup>3,17</sup>

#### 2.1.1.1.2 Plastificantes

Os plastificantes são adicionados em materiais poliméricos rígidos e frágeis, para melhorar as propriedades mecânicas, deixando-os mais flexíveis e resistentes ao impacto. Entretanto, para serem adicionados aos polímeros, estes devem ter elevada pureza, uma vez que a presença de metais (impurezas) pode acelerar o processo de degradação, além de não serem removidos facilmente do material polimérico na presença de solvente. Além disso, devem apresentar baixa toxicidade para evitar problemas de contaminação. Dentre os principais tipos de plastificantes, os mais utilizados são fosfatos, hidrocarbonetos (alifáticos, aromáticos, cíclicos e clorados) e outros polímeros.<sup>3,17</sup>

#### 2.1.1.1.3 Pigmentos

Os pigmentos são compostos orgânicos ou inorgânicos, capazes de modificar a aparência do material polimérico quanto a cor, além de possibilitar ou dificultar a passagem de luz, deixando o material transparente ou opaco. Os principais pigmentos utilizados em polímeros são:  $TiO_2$ , negro de fumo,  $Fe_2O_3$ , amarelo de cromo, entre outros.<sup>3,17</sup>

#### 2.1.1.1.4 Retardantes de chama

A indústria dos EEE é a que mais utiliza compostos retardantes de chama. Tais compostos reagem com os radicais livres formados na combustão dos polímeros, dificultando ou até interrompendo a combustão. Os principais tipos de retardantes de chama utilizados são:  $Al(OH)_3$ , boratos (ácido bórico, borato de zinco), fosfatos, compostos organohalogenados,  $Sb_2O_3$  e  $Mg(OH)_2$ .<sup>1,3</sup>

Dentre os compostos halogenados, os que contém iodo e o bromo são mais eficientes como retardantes de chama do que aqueles que contém cloro e flúor. É observado na prática que os compostos bromados são, cerca de duas vezes mais eficientes como retardantes de chama do que os outros compostos halogenados e por isso são amplamente utilizados.<sup>3</sup>

O óxido de antimônio não possui boa eficiência para retardar a combustão quando adicionado sozinho no material polimérico. Entretanto, quando este é associado aos retardantes halogenados, é observada uma potencialização no efeito retardante. Apesar de melhorar a eficiência como retardante de chama quando associado a outros compostos, o óxido de antimônio tem sido menos utilizado, uma vez que o mesmo pode prejudicar a pigmentação, além de aumentar os processos de degradação.<sup>3</sup>

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE BROMO E METAIS EM POLÍMEROS

Diante das exigências de determinação de compostos e/ou elementos essenciais à composição dos polímeros que fazem parte dos WEEE, mas que são potencialmente danosos ao meio ambiente e ao homem, diversos métodos foram desenvolvidos e propostos com esta finalidade.

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura emprega técnicas espectrométricas, como a ICP-OES e a ICP-MS ou métodos cromatográficos, como a IC, bem como técnicas de análise direta, para a determinação de bromo e metais em polímeros. A seguir, serão discutidas sucintamente as técnicas comumente utilizadas, com ênfase para as que foram usadas no desenvolvimento deste trabalho.

### **2.2.1 Técnicas de análise direta**

A maioria dos trabalhos publicados propõe o uso de técnicas de análise direta para a determinação de bromo e metais em WEEE, bem como em outros materiais poliméricos. Dentre elas, destacam-se a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e suas variações, a NAA, a espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem de sólidos (SS-GF AAS), a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem de sólidos (SS-HR-CS-GF AAS) e a LA-ICP-MS. Estas técnicas permitem a determinação, geralmente, em um menor tempo de análise, com menor manipulação da amostra e com menor ou nenhum consumo de reagentes. Apesar de tais vantagens, estas técnicas, em geral, apresentam sensibilidade limitada (principalmente a XRF) e são sujeitas a interferências de matriz, comumente exigindo substâncias de referência para calibração. Nesse aspecto, há sempre uma limitação no que diz respeito à similaridade de tais padrões com a amostra, particularmente nos casos em que a amostra pode apresentar composição bastante variada, como é o caso dos WEEE. Em geral, as técnicas de análise direta proporcionam LOQs na faixa de  $\text{ng g}^{-1}$  a  $\text{mg kg}^{-1}$ . Alguns trabalhos encontrados na literatura, empregando estas técnicas de análise estão resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Técnicas de análise direta utilizadas para a determinação de bromo e metais em materiais poliméricos.

Amostra	Analitos	Comentários	Técnica de determinação	Referência
Termoplásticos (ABS, PS, SB, PPO, PVC)	Br, Cd, Pb, Sb, Sn, Ti e Zn	a) <u>TXRF</u> As amostras foram fragmentadas por resfriamento por 1 min com nitrogênio líquido e em seguida, cominuídas em um moinho (tamanho de partícula de aproximadamente 1 mm). Para a análise, 3 mg de cada amostra foram tratadas com 4 mL de solvente orgânico (tolueno, clorofórmio, diclorometano, tetrahidrofurano ou éster etílico do ácido acético) e sonicadas em um frasco fechado até a homogeneização ou formação de uma suspensão. O tempo de análise aproximado é de 300 s por amostra.  b) <u>NAA</u> Irradiação de curta duração: 15 a 29 mg, 60 s de irradiação e decaimento de 5 a 9 min. Irradiação de longa duração: 206 a 678 mg, 30 min de irradiação e decaimento de 5 a 21 dias.	TXRF NAA	7
WEEE	Br, Cd, Cl, Cr e Pb	O tempo de análise aproximado é de 60 s por amostra.	HXRF	6
Materiais poliméricos de cabos elétricos	38 elementos, incluindo Br, Cr e Sb	165 mg de amostra. Tempo de irradiação de 1 min até 3 h.	NAA	18
WEEE	Br, Cl e P	Foram feitos comprimidos com 1 a 2 g de amostra.	ED-XRF	19
Termoplásticos (ABS, HIPS, PP)	Br, Ca, Cl, P e Sb	Laser: 266 e 532 nm. Atmosfera de hélio.	LIBS	20
WEEE	Br	O tempo de análise aproximado é de 5 s por amostra.	HXRF	21
Termopolímero (ABS)	Br, Cd, Cr, Hg e Pb	Não há informações referentes ao método de preparo de amostra.	XRF NAA	22
PE	Al, As, Ba, Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Ti	Foi possível a calibração com o uso de materiais de referência certificado (ERM EC680k e ERM EC681k).	LA-ICP-MS	9

Termoplásticos (ABS, PA, PC, PS, PPO, SB, TPO e PVC)	Br	Método de preparo de amostra conforme descrito por Fink <i>et al.</i> <sup>7</sup> Detecção na região VUV e UV/Vis/NIR.	LIBS	23
ABS	Br	Irradiação por 10 min.	NAA	24
WEEE (ABS, PS, PC, HIPS)	Br	O tempo de análise aproximado é de 10 min por amostra.	XRF	25
Produto da pirólise de WEEE (ABS e HIPS)	Br e Sb	O tempo de análise aproximado é de 210 s por amostra.	ED-XRF	26
Políimida	Cr, Cu, Mn, Na e Ni	Até 10 mg de amostra colocados na plataforma. Foi possível a calibração com solução aquosa e foi necessário o uso de modificador químico (5 µg Pd) somente para a determinação de Mn.	SS-GF AAS	27
PFA, FEP, PTFE-TFM	Fe e Ni	Até 10 mg de amostra. Possibilidade da determinação simultânea de Fe e Ni e calibração com solução aquosa.	SS-HR-CS-GF AAS	28
Parte polimérica de teclado de computador, celular, controle remoto e disquete	Cr e Sb	Até 2 mg de amostra. Foi possível a calibração com solução aquosa e foi necessário o uso de modificador químico (5 µg Pd + 3 µg Mg) somente para a determinação de Sb.	HR-CS-GF AAS	8

ABS, acrilonitrila butadieno estireno; ED-XRF, fluorescência de raios-X por dispersão de energia; FEP, fluoroetileno propileno; HIPS, poliestireno de alto impacto; HR-CS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite; HXRF, análise portátil de fluorescência de raios-X; LA-ICP-MS, ablação a laser acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; LIBS, espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser; NAA, análise por ativação neutrônica; PA, poliamida; PE, polietileno; PC, policarbonato; PFA, perfluoralcóxi, PP, polipropileno; PPO, óxido de polifenileno; PS, poliestireno; PTFE-TFM, politetrafluoroetileno modificado; PVC, policloreto de vinila; SB, butadieno estireno; SS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem de sólidos; SS-HR-CS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com amostragem de sólidos; TPO, poliéster termoplástico; TRTX, espectrometria de fluorescência de raios-X de reflexão total; WEEE, resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos; XRF, fluorescência de raios-X.

De maneira geral, com base nos trabalhos, é possível perceber que o tempo de análise é de poucos minutos, exceto no caso da NAA, cujo tempo pode ser de vários dias. Em alguns casos, é feito um pré-tratamento para solubilização em solventes orgânicos, o que significa uso de solventes comumente tóxicos e geração de resíduos. Há ainda os métodos com amostragem direta para a espectrometria de absorção atômica (AAS), os quais costumam agregar as vantagens de dispensar o preparo de amostras, porém, não permitem a determinação multielementar.

### **2.2.2 Cromatografia de íons (IC)**

A cromatografia de íons consiste na separação de íons por interações que ocorrem entre o analito, a fase móvel e a fase estacionária. Para esta técnica, a fase estacionária contém grupos funcionais que podem ter características catiônicas ou aniônicas. Comumente são utilizadas para as separações de cátions, fases estacionárias contendo grupos de ácido sulfônico e para as separações de ânions, as fases estacionárias contendo grupos de amônio quaternário. A IC com detector de condutividade permite a separação e a determinação de F, Cl, Br e I em uma mesma corrida cromatográfica, além de proporcionar baixos limites de detecção (LOQ) em comparação com outras técnicas analíticas, como ICP-OES (Br, Cl e I) e ISE (Cl e F). Técnicas de supressão podem ser utilizadas como estratégia para reduzir a condutividade de alguns eluentes, e com isso, melhorar a sensibilidade, de modo que limites de detecção da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  podem ser obtidos para halogênios. Para metais, a IC mostra-se mais demorada e menos sensível que as técnicas espectrométricas multielementares, como a ICP-OES e a ICP-MS. É importante ressaltar que esta técnica é suscetível a interferências, como a sobreposição de picos, entretanto, a identificação do tipo de composto interferente é dificultada, uma vez que o detector de condutividade (comumente utilizado) não é seletivo. Ainda, a técnica apresenta limitações quanto à característica dos digeridos, principalmente quanto ao pH, presença de matéria orgânica e de sólidos dissolvidos.<sup>29</sup>



### 2.2.3 Técnicas espectrométricas multielementares: ICP-OES e ICP-MS

As técnicas de plasma podem ser utilizadas tanto para a determinação de halogênios, quanto de metais. Entretanto, devido aos baixos comprimentos de onda de emissão dos halogênios (região do UV), somente os equipamentos de ICP-OES com óptica evacuada ou purgada possibilitam a determinação destes elementos.<sup>30</sup> Cabe destacar ainda que para as técnicas de plasma de argônio, a sensibilidade da técnica pode ser prejudicada devido ao alto potencial de ionização dos halogênios e, desta forma, a ionização e/ou excitação destes elementos não são tão eficientes. Ademais, flúor não é comumente quantificado por técnicas espectrométricas, uma vez que o seu potencial de ionização (17,42 eV) é mais elevado que o potencial de ionização do argônio (15,76 eV).<sup>31</sup> Para técnicas de plasma, interferências devido a quantidade de carbono ou elementos de fácil ionização (como sódio), podem influenciar na intensidade do sinal. Além disso, interferências por efeito de memória quando utilizados meios não alcalinos podem ser mais pronunciadas quando utilizada a nebulização pneumática.<sup>32</sup> Em relação a determinação de halogênios, equipamentos de ICP-MS geralmente proporcionam melhores LOQs, além de uma maior sensibilidade quando comparados com equipamentos de ICP-OES.<sup>30</sup>

Em relação à determinação de metais, ambas as técnicas são comumente utilizadas, uma vez que possibilitam a determinação dos mesmos em baixas concentrações. Interferências quanto a quantidade de carbono remanescente em solução, emissão de elementos de fácil ionização, além de interferências quanto a sobreposição de linhas (ICP-OES) ou isobáricas e poliatômicas (ICP-MS) podem ser observadas.<sup>33</sup> Para ambas as técnicas, para que tenha uma elevada frequência de análises e determinação livre de interferências, é necessário que se tenha um método de preparo de amostras adequado, que seja capaz de fornecer digeridos isentos de material não dissolvido, com baixo teor de carbono e, preferencialmente, com baixa acidez.

## 2.3 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA MATERIAL POLIMÉRICO

A maioria das técnicas analíticas (com exceção das técnicas de análise direta), requerem que os analitos estejam em solução. Desta forma, é necessário que as amostras sejam submetidas a uma etapa de pré-tratamento. Para escolher o procedimento de preparo mais adequado, aspectos como a composição da amostra, tipo e concentrações dos analitos, além da técnica analítica a ser utilizada para a etapa de determinação, devem ser considerados.<sup>34</sup>

Conforme mencionado, a composição da amostra é uma importante informação para selecionar o procedimento de decomposição e, ao escolher o reagente (geralmente HNO<sub>3</sub>) para o procedimento de preparo, deve-se considerar a interação do mesmo com os analitos, para que não ocorra a precipitação ou até a volatilização nos sistemas empregados. Ademais, é importante salientar que os procedimentos de decomposição para a posterior determinação de halogênios diferem dos procedimentos utilizados para a determinações de metais, devido as particularidades das classes de elementos.<sup>34</sup>

Dentre os métodos de preparo para amostras poliméricas, a decomposição assistida por radiação micro-ondas e a combustão são as mais utilizadas. A fim de demonstrar o uso destas técnicas para materiais poliméricos, alguns trabalhos encontrados na literatura são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Métodos de preparo de amostras comumente empregados para materiais poliméricos para a determinação de bromo e metais.

Amostra	Analitos	Método de decomposição	Técnica de determinação	Referência
Poliimida	F, Cl, Br, I e S	<p>a) <u>MIC</u>: 600 mg de amostra. Solução absorvedora: 6 mL NH<sub>4</sub>OH 50 mmol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: 1400 W por 5 min + 20 min de arrefecimento.</p> <p>b) <u>MAWD</u>: 250 mg de amostra Reagente: 6 mL HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: <i>i</i>) 1000 W até 280 °C (rampa de 10 min), <i>ii</i>) 1000 W por 40 min e <i>iii</i>) 20 min de arrefecimento.</p>	IC ICP-MS	35
Elastômero	Br e Cl	<p>a) <u>MIC</u>: 500 mg de amostra Solução absorvedora: 6 mL (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: 1400 W por 60 s ou 1400 W por 5 min (opcional) + 20 min de resfriamento</p> <p>b) <u>Frasco de combustão</u>: 80 a 100 mg de amostra Solução absorvedora: <i>i</i>) antes da combustão, 10 mL H<sub>2</sub>O + 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% + 2 mL de NaHSO<sub>3</sub> 35%; <i>ii</i>) depois da combustão, 3,5 mL HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup> + álcool isopropílico + 4 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 2 gotas de alaranjado de metila.</p> <p>c) <u>MAE</u>: 500 mg de amostra Reagente: 6 mL de H<sub>2</sub>O ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: <i>i</i>) 1400 W até 280 °C ou 80 bar (rampa de 10 min); <i>ii</i>) 1400 W por 20 min; e, <i>iii</i>) 20 min de arrefecimento.</p>	IC Titulação potenciométrica ICP-MS ICP-OES	36
WEEE	Br, Cd, Cl, Cr e Pb	<p>a) <u>MAWD</u>: 250 a 320 mg de amostra Reagente: 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% + 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% Programa de irradiação: <i>i</i>) 3 min em 150 °C (rampa de 3 min), <i>ii</i>) 10 min em 175 °C (rampa de 5 min), <i>iii</i>) 15 min em 190 °C (rampa de 5 min).</p> <p>b) <u>Bomba de combustão</u> (200 - 250 mg) Solução absorvedora: 10 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> + NaHCO<sub>3</sub> 3,75 mmol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,75%.</p>	F AAS / GF AAS IEC	6

Parte polimérica de teclado de computador, mouse óptico e controle de ar condicionado	As, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb e Zn	<p>a) <u>MIC</u></p> <p>i) Condições para metais e metaloides: 400 mg de amostra + 400 mg de cloreto de amônio + 5 mL de <math>\text{HNO}_3</math> 14,5 mol <math>\text{L}^{-1}</math> + 1 mL de <math>\text{HCl}</math> 12 mol <math>\text{L}^{-1}</math>;</p> <p>ii) Condições para Br: 300 mg de amostra + 200 mg de celulose microcristalina + 6 mL de <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> 50 mmol <math>\text{L}^{-1}</math>.</p> <p>Programa de irradiação: 5 min a 1400 W + 20 min a 0 W.</p> <p>b) <u>HP-MAWD</u> (100 a 300 mg de amostra + 5 mL de <math>\text{HNO}_3</math> 14,5 mol <math>\text{L}^{-1}</math> + 1 mL de <math>\text{HCl}</math> 12 mol <math>\text{L}^{-1}</math>).</p> <p>Programa de irradiação: 45 min a 1400 W (10 min de rampa).</p>	ICP-MS ICP-OES FI-CVG-ICP-MS	5
WEEE	Br e Cl	<p><u>Bomba de combustão</u>: 500 mg de amostra</p> <p>Solução absorvedora: 10 mL <math>\text{KOH}</math> 0,2 mol <math>\text{L}^{-1}</math> ou 5 mL <math>\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3</math> 1,7 mmol <math>\text{L}^{-1}</math>.</p>	IC ISE	37
Polímeros	Br e Cl	<p><u>Forno de combustão</u>: 20 g de amostra</p> <p>Reagentes: 100 mL de <math>\text{NaOH}</math> 2% + Sulfato de hidrazina 0,5%, 100 mL de acetona, <math>\text{AgNO}_3</math> 0,01 mol <math>\text{L}^{-1}</math> e <math>\text{HNO}_3</math> concentrado.</p>	Titulação potenciométrica	38
Produto da pirólise de WEEE (ABS e HIPS)	Br e Sb	<p>a) <u>Bomba calorimétrica</u></p> <p>Solução absorvedora: 2 <math>\text{cm}^3</math> de <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> + <math>\text{NaHCO}_3</math></p> <p>b) <u>Decomposição ácida</u>: 500 mg de amostra</p> <p>Reagentes: 10 mL <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> + 4 mL <math>\text{HNO}_3</math>. Aquecimento por 1 h.</p>	IC ICP-OES	26
Polímeros	Br	<p>a) <u>MAWD</u>: 50 mg</p> <p>Reagentes: 8 mL de TMAH 25%.</p> <p>Programa de irradiação: 800 W; 35 min a 120 °C (5 min de rampa).</p>	FI-ICP-MS	39
HDPE, PS, PE/PP blenda e poliestireno precursor	18 elementos, incluindo Cd, Cr, Pb e Sb	<p><u>MAWD</u>: 150 mg de amostra + 4 mL de <math>\text{HNO}_3</math> concentrado</p> <p>Programa de irradiação: 800W; tempo do programa foi diferente para cada tipo de amostra (tempo máximo de 1 h e 30 min).</p>	ICP-OES	15
PE (BCR-680 BCR-681) e PVC	e Cd, Cr e Pb	<p><u>MAWD</u>: até 60 mg de amostra + 4 mL de <math>\text{HNO}_3</math> concentrado ou 10 mg de amostra + 1,5 mL de <math>\text{HNO}_3</math> concentrado e 0,5 mL de <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></p> <p>Programa de irradiação: 300 W; tempo do programa de até 25 min.</p>	ICP-OES	40

ABS	Br	Não há informações referentes ao método de preparo de amostra.	GD-OES	41
HIPS, ABS, PC, DECA, OCTA, TBBPA	Cd, Pb e Sb	<p>a) <u>MAWD</u>: 150 mg de amostra + 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado + 1,5 mL de HBF<sub>4</sub> 50% + 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% + 1 mL de H<sub>2</sub>O</p> <p>Programa de irradiação: <i>i</i>) 5 min a 230 W; <i>ii</i>) 5 min a 400 W; <i>iii</i>) 12 min a 480 W; <i>iv</i>) 20 min a 480 W; e, <i>v</i>) 3 min a 300 W.</p> <p>b) <u>Decomposição por via úmida com aquecimento convencional</u>: 500 mg de amostra + 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado + 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gota a gota ou HNO<sub>3</sub> (para polímero de cor preta) + 15 mL de HCl concentrado.</p>	ICP-OES ou F AAS e GF AAS	42
HDPE, LDPE, PP, PS, PET (incolor e verde), PEEK e Nylon 6.6	As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn	<p>a) <u>MAWD</u></p> <p><i>i</i>) Nylon: 0,2 a 0,6 g + 8 mL de HNO<sub>3</sub> e 2 mL de HCl concentrado. Programa: 30 min a 1100 W (rampa de 15 min).</p> <p><i>ii</i>) HDPE e LDPE: 0,2 a 0,4 g + 7 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Programa: 50 min a 700 W (rampa de 5 min).</p> <p><i>iii</i>) PEEK e PS: 0,05 a 0,1 g (PEEK) e 0,2 g (PS) + 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Programa: 20 min a 400 W (rampa de 10 min) e 20 min a 1000 W.</p> <p><i>iv</i>) PET: 0,2 a 0,4 g + 7 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl. Programa: 45 min a 800 W (rampa de 15 min).</p> <p><i>v</i>) PP: 0,2 a 0,4 g + 7 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl. Programa: 40 min a 240 °C (rampa de 15 min).</p> <p>b) <u>MIC</u>: 100 a 500 mg + 6 mL de HNO<sub>3</sub> e HCl 4 mol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: 5 min a 1400 W.</p>	ICP-MS e ICP-OES	10
PVC	Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn	<p>a) <u>MIC</u>: 500 mg de amostra + 6 mL de HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: 5 min a 1400 W.</p> <p>b) <u>MAWD</u>: 500 mg de amostra + 6 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: <i>i</i>) 20 min a 400 W (rampa de 10 min); e, <i>ii</i>) 20 min a 1000 W (rampa de 10 min).</p> <p>c) <u>MAWD-SRC</u>: 500 mg de amostra + 8 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup>. Programa de irradiação: <i>i</i>) 20 min a 150 °C (rampa de 10 min); e, <i>ii</i>) 20 min a 250 °C (rampa de 10 min).</p>	ICP-OES	43

Parte polimérica de teclado de computador, mouse óptico e controle de ar condicionado	F, Cl, Br e I	<u>MIC</u> : 300 mg de amostra + 6 mL de NH <sub>4</sub> OH 50 mmol L <sup>-1</sup> .	IC	44
Parte polimérica de teclado de computador	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn	a) <u>MAWD-SRC</u> : 500 mg de amostra + 5 mL de HNO <sub>3</sub> 14,5 mol L <sup>-1</sup> + 1 mL de HCl 12 mol L <sup>-1</sup> . Programa de irradiação: 45 min a 270 °C (10 min de rampa) + 20 min de arrefecimento.  b) <u>MAWD</u> : 250 mg de amostra + 5 mL de HNO <sub>3</sub> 14,5 mol L <sup>-1</sup> + 1 mL de HCl 12 mol L <sup>-1</sup> . Programa de irradiação: 45 min a 1400 W (10 min de rampa).	ICP-MS ICP-OES FI-CVG-ICP-MS	45

ABS, acrilonitrila butadieno estireno; DECA, óxido decabromodifenila; F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama; FI-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com injeção em fluxo; FI-CVG-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor com injeção em fluxo; GD-OES, espectrometria de emissão óptica com descarga luminosa; GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; HIPS, poliestireno de alto impacto; HDPE, polietileno de alta densidade; IC, cromatografia de íons; ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; ISE, eletrodo íon seletivo; LDPE, polietileno de baixa densidade; OCTA, óxido de octabromodifenila; PE, polietileno; PE/PP blenda, blenda de polietileno/polipropileno; PEEK, poliéter-éter-cetona; PET, politereftalato de etileno; PC, policarbonato; PP, polipropileno; PS, poliestireno; PVC, policloreto de vinila; TBBPA, tetrabromobisfenol A; WEEE, resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.

Em geral, os métodos de decomposição permitem a determinação multielementar, em faixas de concentração que vão de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ , dependendo da técnica de detecção e da massa de amostra utilizada. Em geral, a massa de amostra é limitada em função da resistência dos polímeros à oxidação. Cabe ressaltar também, que a determinação de bromo e metais em um mesmo método de preparo é incomum, dado que as condições para oxidação eficiente por métodos de via úmida não são compatíveis com a determinação de bromo, por exemplo. A seguir, as particularidades de tais métodos são brevemente apresentadas.

### **2.3.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)<sup>34,46</sup>**

O procedimento de MAWD se baseia no aquecimento da solução (normalmente um ácido concentrado) por ação da interação com a radiação micro-ondas, e quando aquecida, tem seu efeito oxidante potencializado. Como soluções de decomposição podem ser utilizados ácidos minerais concentrados ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), misturas de ácidos ou ainda a associação destes com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Adicionalmente, com o uso de sistemas fechados para a decomposição, que suportam elevadas pressões, os ácidos utilizados podem alcançar temperaturas maiores, e com isso, melhorar a eficiência de decomposição.

Além disso, alguns trabalhos têm demonstrado o uso de soluções ácidas diluídas com auxiliares de decomposição<sup>46-49</sup>, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pressão de  $\text{O}_2$ , mantendo a eficiência de decomposição e visando a redução da quantidade de reagentes utilizados durante o procedimento. Ademais, quando associado o uso de  $\text{HNO}_3$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e/ou  $\text{O}_2$ , é possível que ocorra a regeneração do ácido durante o procedimento de decomposição.<sup>46</sup>

A MAWD é um dos métodos mais utilizados para polímeros, sendo comumente exigidas temperatura e pressão elevadas e ácidos concentrados, para que seja obtida eficiência de decomposição satisfatória. Nestes casos, somente metais são determinados em função do uso de ácidos, conforme pode ser visto na Tabela 2.

### **2.3.2 Combustão<sup>34,46</sup>**

A combustão consiste na decomposição de matrizes orgânicas pela ação do oxigênio e elevadas temperaturas. Para os métodos que utilizam este princípio, a ignição pode ser dada eletricamente, por radiação infravermelho e até micro-ondas. Devido a associação à altas temperaturas, estes métodos resultam em soluções contendo baixos teores de carbono residual, além de proporcionar a decomposição de elevadas massas de amostra (para sistema aberto e fechado). Dentre os métodos baseados na combustão, tem ganhado destaque a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), os métodos clássicos, como a decomposição por via seca em mufla, a combustão em frasco de oxigênio (Schöniger) e a bomba de combustão.<sup>46</sup>

A decomposição por MIC consiste na reação de combustão da amostra controlada dentro do frasco, contendo uma atmosfera com O<sub>2</sub>, sendo a ignição feita através da radiação micro-ondas. Após a combustão, os analitos são volatilizados e absorvidos em uma solução apropriada. As soluções obtidas com o uso deste método são compatíveis com diversas técnicas analíticas, principalmente porque apresentam baixo teor de carbono e são soluções diluídas de ácidos ou bases, dependendo do analito.

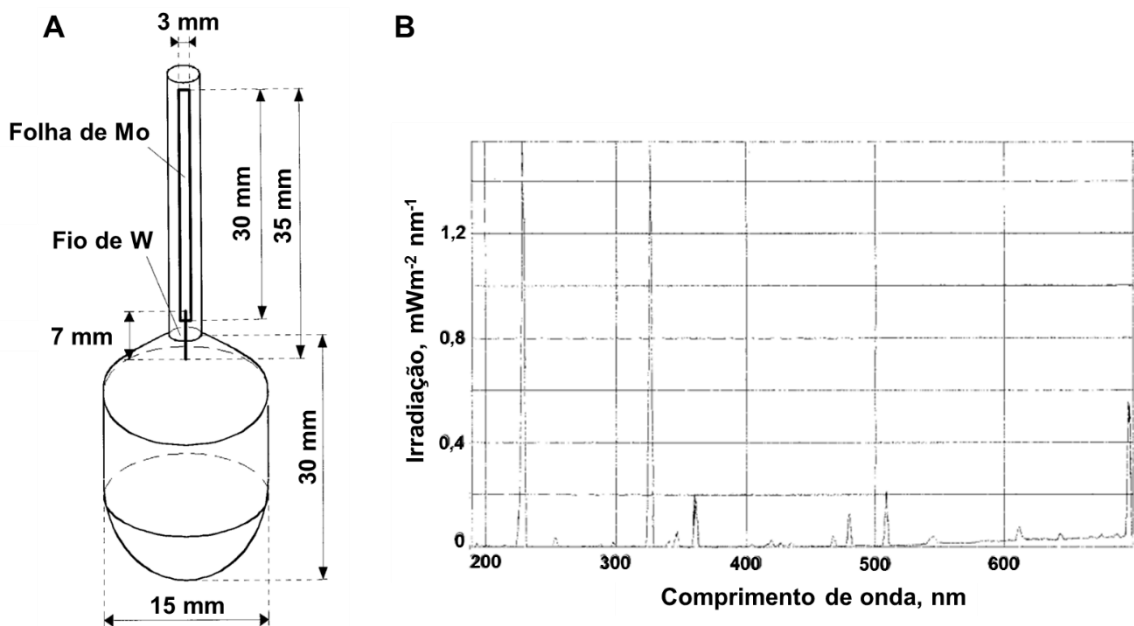
Métodos de combustão são os preferidos para posterior determinação de halogênios e seu uso para WEEE já foi demonstrado por diversos autores (Tabela 2). Particularmente no caso da MIC, adequada também para o uso de soluções absorvedoras ácidas, também já foi demonstrada a adequabilidade para o preparo de WEEE e determinação de metais, como mostra a Tabela 2.

### **2.3.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV)**

O método de decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com a radiação ultravioleta foi proposto por Florian e Knapp<sup>50</sup> visando a obtenção de decomposições mais eficientes. A lâmpada de emissão UV utilizada é inserida dentro do frasco de decomposição, sendo o bulbo mergulhado na solução de decomposição, de maneira que a emissão UV é ativada por interação com a radiação micro-ondas. Tal lâmpada é preenchida com 1 mg de Cd e 4 mbar de Ar.



Para que a mesma seja ativada, uma antena foi confeccionada com uma folha de molibdênio incorporada no quartzo e, na antena, foi utilizado um fio de tungstênio, a fim de possibilitar o contato da folha de molibdênio com o bulbo de quartzo (Figura 1). Atualmente, este sistema de decomposição é comercializado pela empresa Anton Paar, sendo que a lâmpada de emissão UV foi adaptada para os frascos de decomposição já comercializados.



**Figura 1.** (A) Lâmpada de emissão UV para decomposição e (B) espectro de emissão da lâmpada de Cd. Adaptado de Florian e Knapp.<sup>50</sup>

Além de proporcionar uma melhora na eficiência de decomposição, a combinação da radiação micro-ondas com ultravioleta viabiliza o uso de ácidos diluídos, além da associação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cabe destacar ainda que radicais livres podem ser formados quando estas lâmpadas são utilizadas, o que é considerado um dos diferenciais do método para melhorar a decomposição.<sup>34,46</sup>

Quando utilizadas soluções oxidantes, como o  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou ainda a mistura dos dois, a radiação ultravioleta pode atuar como um catalisador na produção de espécies reativas ( $\text{OH}^\bullet$  e/ou  $\text{HO}_2^\bullet$ ) e, com isto, provocar a destruição da matéria orgânica. Além disso, os radicais provenientes dos reagentes utilizados, podem reagir com os compostos orgânicos presentes no meio reacional, originando outros radicais que, na presença de  $\text{O}_2$ , podem acelerar o processo de degradação de outras substâncias orgânicas, formando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos.<sup>34,46</sup>

Alguns trabalhos utilizando a decomposição por MAWD-UV têm sido propostos para a decomposição de diversas matrizes, e estão apresentados de forma breve na Tabela 3.

**Tabela 3.** Métodos de decomposição por MAWD-UV disponíveis na literatura para posterior determinação de metais.

Amostra	Analitos	Comentários	Técnica de determinação	Referência
Água	Pd	10 mL de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1%. Programa de irradiação: 15 min até 1000 W (rampa) + 1000 W por 15 min.	FI-GF AAS	51
DNA	PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (DNA)	25-400 µg de DNA + 200 µL HCl 7,5% + 100 µL HNO <sub>3</sub> 2,6% + 500 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%. Programa de irradiação: 1000 W por 30 min.	IC HP-ICP-OES	52
Alga marinha	As, Cd e Pb	700 mg de amostra + 10 mL HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> . Programa de irradiação: 900 W por 10 min (rampa de 10 min).	ICP-MS	53
Leite em pó desnatado (CRM 151)	Cd, Cu, Fe e Pb	75 mg de amostra dissolvidos em 7 mL de H <sub>2</sub> O + 1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% + 50 µL HNO <sub>3</sub> 69,5% + 50 µL HCl 37%. Programa de irradiação: 1000 W por 30 min.	ICP-OES GF AAS	50
Petróleo	Terras raras	350 mg de amostra + HNO <sub>3</sub> 3 mol L <sup>-1</sup> + 4 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% ou 500 mg de amostra + HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> + 4 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%. Programa de irradiação: 400 W por 10 min (rampa de 10 min) + 900 W por 10 min (rampa de 10).	ICP-MS	54
Chocolate branco e chocolate ao leite	As, Cd, Ni e Pb	600 mg de amostra + 10 mL HNO <sub>3</sub> 4 mol L <sup>-1</sup> . Programa de irradiação: 550 W por 40 min (rampa de 20 min).	ICP-OES ICP-MS	55
Amido de batata, cloridrato de imipramina e leite em pó desnatado	Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb e Zn	100 mg de amostra + 13 mL HNO <sub>3</sub> 0,093 mol L <sup>-1</sup> (ou: 100 µL HNO <sub>3</sub> + 12,9 mL de H <sub>2</sub> O) + 2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 20 bar O <sub>2</sub> . Programa de irradiação: 1000 W por 30 min.	ICP-OES ICP-MS	56
Coque de petróleo	Ni, V e S	500 mg de amostra + 4 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> + 3 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Programa de irradiação: 400 W por 10 min (rampa de 10 min) + 900 W por 10 min (rampa de 10 min).	ICP-OES	57

CRM, material de referência certificado; FI-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e injeção em fluxo; HP-ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado de alto desempenho; GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; IC, cromatografia de íons; ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado; ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

De maneira geral, o método já foi aplicado para água, bebidas, material biológico, petróleo e coque, para determinação de metais por técnicas espectrométricas. Apresenta como principal vantagem, o uso de soluções diluídas. Seu uso para a determinação de halogênios é inédita até então, assim como a investigação de sua viabilidade para a decomposição de polímeros. Com base nisso e diante da dificuldade da determinação de metais e halogênios utilizando um único método de preparo, a proposta do presente trabalho teve como objetivo a otimização de um procedimento de decomposição, associando a radiação micro-ondas e ultravioleta para amostras poliméricas (WEEE), para a posterior determinação de Br, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb, combinando eficiência de decomposição e uso de soluções diluídas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo estão descritos os equipamentos, os reagentes, os materiais e as amostras de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE), utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Adicionalmente, são descritos os métodos utilizados, assim como as etapas envolvidas na otimização do método proposto.*

### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta e a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MAWD, MAWD-UV e MIC, respectivamente) foram feitas empregando um forno de micro-ondas (modelo Multiwave 3000<sup>®</sup>, Anton Paar, Áustria), equipado com 8 frascos de quartzo (volume interno de 80 mL). As condições máximas de pressão, temperatura e potência recomendadas pelo fabricante são de 80 bar, 280 °C e 1400 W, respectivamente, as quais podem ser monitoradas em tempo real, por sensores disponíveis no equipamento. Para o procedimento de MAWD-UV, foram utilizadas lâmpadas de cádmio de baixa pressão preenchidas com argônio (part number 16847, Anton Paar), que emitem radiação predominantemente nos comprimentos de onda de 228 nm e 326 nm. Dispositivos de politetrafluoretileno (PTFE), também disponibilizados pelo fabricante, foram utilizados para o posicionamento das lâmpadas no interior dos frascos de quartzo. Para a decomposição por MIC foram utilizados suportes de quartzo, desenvolvidos no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria, a fim de posicionar a amostra, em forma de comprimido, nos copos de quartzo. Para a confecção dos comprimidos foi utilizada uma prensa hidráulica (modelo, Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra).

As determinações de Br, Cd, Cr, Pb e Sb foram feitas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo NexION 300X<sup>®</sup>, Perkin Elmer, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard, EUA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália), tocha e tubo injetor de quartzo, com 2 mm de diâmetro interno. Adicionalmente, as determinações de bromo e metais foram feitas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (modelo Spectro Ciros CCD<sup>®</sup>, Spectro Analytical Instruments, Alemanha), equipado com nebulizador cross-flow, câmara de nebulização de duplo passo (Scott), tocha e tubo injetor de quartzo. A determinação de carbono foi feita utilizando o mesmo equipamento de ICP-OES. As condições operacionais estão descritas na Tabela 4.

A determinação de Hg foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor e injeção em fluxo (FI-CVG-ICP-MS) utilizando o equipamento de ICP-MS (modelo, Elan DRC II, Perkin

Elmer, Canadá). Para a geração química de vapor, foi utilizado um sistema de injeção em fluxo desenvolvido no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da UFSM, conforme descrito por Mesko *et al.*<sup>58</sup> As condições operacionais do equipamento de ICP-MS e ICP-OES estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Condições operacionais para as determinações de Br, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb por ICP-OES, ICP-MS e FI-CVG-ICP-MS.

Parâmetro	ICP-OES	ICP-MS	FI-CVG-ICP-MS
Potência do gerador de radiofrequência, W	1400	1300	1300
Vazão de argônio do gás principal, L min <sup>-1</sup>	12,0	18,0	18,0
Vazão de argônio do gás auxiliar, L min <sup>-1</sup>	1,0	1,2	1,2
Vazão de argônio do gás de nebulização, L min <sup>-1</sup>	1,00	1,01	1,01
Câmara de nebulização, tipo	Duplo passo	Ciclônica	-
Nebulizador, tipo	<i>Cross-flow</i>	Concêntrico	-
Cone de amostragem e <i>skimmer</i>	-	Pt	Pt
Alça de amostragem, cm	-	-	50
Tempo de espera para aquisição do sinal, s	40	30	3
Tempo de aquisição do sinal, s	90 (metais) 160 (bromo)	80 (metais) 60 (bromo)	80
<b>Analito</b>	<b>Comprimento de onda, nm</b>	<b>Isótopo, m/z</b>	<b>Isótopo, m/z</b>
Br	154,065 <sup>a</sup>	79	-
Cd	226,502 <sup>b</sup>	111	-
Cr	205,552 <sup>b</sup>	53	-
Hg	184,950 <sup>a</sup>	200	200
Pb	220,353 <sup>b</sup>	208	-
Sb	206,833 <sup>a</sup>	123	-
C*	193,030 <sup>a</sup>	-	-
Y**	371,029 <sup>b</sup>	-	-

\* C foi determinado para avaliação da eficiência de decomposição; \*\* Y foi utilizado como padrão interno para a determinação de C; <sup>a</sup> Linha de emissão atômica; <sup>b</sup> Linha de emissão iônica.

Um cromatógrafo de íons (modelo Professional 850, Metrohm, Suíça) equipado com detector de condutividade (modelo 819 IC Detector, Metrohm), com um sistema de supressão química (modelo 833 Supressor Unit, Metrohm) e amostrador automático com capacidade para 112 amostras (modelo 858 Professional Sample Processor, Metrohm) foi utilizado para a determinação de bromo em alguns casos, para comparação de resultados. A separação dos ânions

foi feita utilizando uma coluna de troca iônica preenchida com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) (modelo Metrosep A Supp 5, Metrohm) 250 x 4 mm de diâmetro interno, 5 µm de diâmetro de partícula e uma coluna de guarda com mesmo preenchimento (modelo Metrosep A Supp Guard 4/5, Metrohm). Uma alça de amostragem de 100 µL foi utilizada para a injeção da amostra e a vazão da bomba foi ajustada para 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

A determinação da acidez residual nos digeridos foi feita utilizando um titulador automático (modelo Titrand 836, Metrohm) equipado com módulo de agitação magnética (modelo 803 Ti Stand, Metrohm), bureta de 20 mL (modelo Dosino 800, Metrohm) e um eletrodo de pH combinado para meio aquoso (modelo 6.0262.100, Metrohm).

Uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g foi utilizada para as pesagens. A cominuição das amostras foi feita em um moinho criogênico (modelo 6750, Spex Certi Prep., EUA), resfriado com argônio líquido (White Martins, Brasil). Uma chapa de aquecimento com agitação magnética (Velp Scientifica, Itália) foi utilizada para a descontaminação de materiais.

A análise de morfologia e composição foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM, modelo Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Alemanha), com filamento de emissão por campo (FEG, Field Emission Gun) do tipo Schottky (filamento de tungstênio recoberto com óxido de zircônio), equipado com uma coluna Gemini (Zeiss, Inglaterra). A análise foi feita no modo de alto vácuo (1x10<sup>-6</sup> mbar), o qual permite a máxima resolução do equipamento. As imagens foram obtidas com o uso do detector de elétrons secundários. A avaliação composicional foi feita utilizando um detector de raios-X EDS (modelo Quantax 200-Z10, Bruker, Alemanha), equipado com janela de quartzo de 10 mm<sup>2</sup> e software ESPRIT.

Os polímeros presentes nos WEEE foram identificados por espectroscopia no infravermelho (modelo Spectrum One<sup>®</sup> FTIR, Perkin Elmer, EUA), com acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe, o qual foi purgado com argônio (White Martins). O espectro foi adquirido de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, com 100 varreduras.

A descontaminação de papel filtro utilizado como auxiliar de combustão foi feita em banho de ultrassom, com potência de 300 W e frequência de 37 kHz (modelo P 120 H, Elmasonic, Alemanha), e a secagem final foi feita em capela de fluxo laminar classe 100 (modelo CFLH-12, Veco do Brasil, Brasil).



Para avaliar os resultados e selecionar os parâmetros avaliados, foram realizados testes estatísticos, utilizando o software GraphPad InStat, versão 3.0, 1997 (GraphPad InStat Software, EUA). A comparação de médias foi feita utilizando teste t de *student*, com nível de confiança de 95% e a análise de variância (ANOVA), foi feita quando necessário, também com nível de confiança de 95%. Assim, em todas as situações no decorrer do texto em que se faz menção ao tratamento estatístico, este foi feito com nível de confiança de 95%.

### 3.2 REAGENTES

A água utilizada em todos os procedimentos foi previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica convencional e purificada em um sistema Milli-Q (modelo Milli-Q®, Millipore, EUA), apresentando resistividade sempre superior a 18,2 MΩ cm.

Para os procedimentos de decomposição (MAWD, MAWD-UV e MIC), o ácido nítrico concentrado (65%, 1,4 kg L<sup>-1</sup>, 14,4 mol L<sup>-1</sup>, Vetec, Brasil) e o ácido clorídrico (37%, 1,19 kg L<sup>-1</sup>, 12 mol L<sup>-1</sup>, Merck) foram bidestilados abaixo do ponto de ebulição (em um sistema de destilação de quartzo, modelo duoPUR, Milestone, Itália). Peróxido de hidrogênio P.A. (50%, 1,14 kg L<sup>-1</sup>, Vetec) foi utilizado para a MAWD-UV. Soluções de amônia (28%, 0,90 kg L<sup>-1</sup>, Merck) e de hidróxido tetrametilamônio (TMAH, 25% em água, 1,014 kg L<sup>-1</sup>, Merck) também foram avaliadas como reagentes na decomposição por via úmida. Ácido nítrico P.A. foi utilizado para a descontaminação dos materiais.

Como iniciador de combustão foi utilizado nitrato de amônio P.A. (Merck), diluído, em uma solução a 6 mol L<sup>-1</sup>. Discos de papel filtro contendo baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha) também foram utilizados como auxiliar de combustão. Para o experimento de decomposição por MIC, utilizado para comparação de resultados conforme Mello *et al.*<sup>5</sup>, foi utilizado cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl P.A., Vetec) na confecção dos comprimidos.

As soluções de calibração utilizadas para quantificação de bromo por ICP-MS e ICP-OES foram preparadas a partir de sucessivas diluições de uma solução estoque (10 mg L<sup>-1</sup>) preparada a partir de KBr (Merck), dissolvido em água. As

soluções de calibração foram diluídas em  $\text{NH}_4\text{OH}$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , na faixa de 1 a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

As soluções de calibração para Cd, Cr, Pb e Sb ( $1$  a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  5% e HCl 0,1%) e de Hg ( $0,1$  a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  5% e HCl 10%) foram preparadas a partir de sucessivas diluições de uma solução estoque ( $10 \text{ mg L}^{-1}$  para Cd, Cr, Pb e Sb e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  para Hg). A solução estoque foi preparada a partir de padrões monoelementares de cada elemento ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Merck). Para a determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS foram utilizadas soluções de  $\text{NaBH}_4$  0,1% ( $\text{NaBH}_4$  P.A., Vetec) em NaOH 0,01% (NaOH P.A., Vetec) e HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A fase móvel utilizada para a determinação de bromo por IC foi preparada a partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck) e  $\text{NaHCO}_3$  (Merck), nas concentrações de  $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Para a regeneração da coluna supressora, foi utilizada uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $100 \text{ mmol L}^{-1}$ , preparada a partir da diluição do respectivo ácido concentrado (95%,  $1,840 \text{ g mL}^{-1}$ , Merck). A curva de calibração foi preparada a partir da diluição de uma solução de referência multielementar para ânions ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ , Fluka, Sigma Aldrich), na faixa de 10 a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

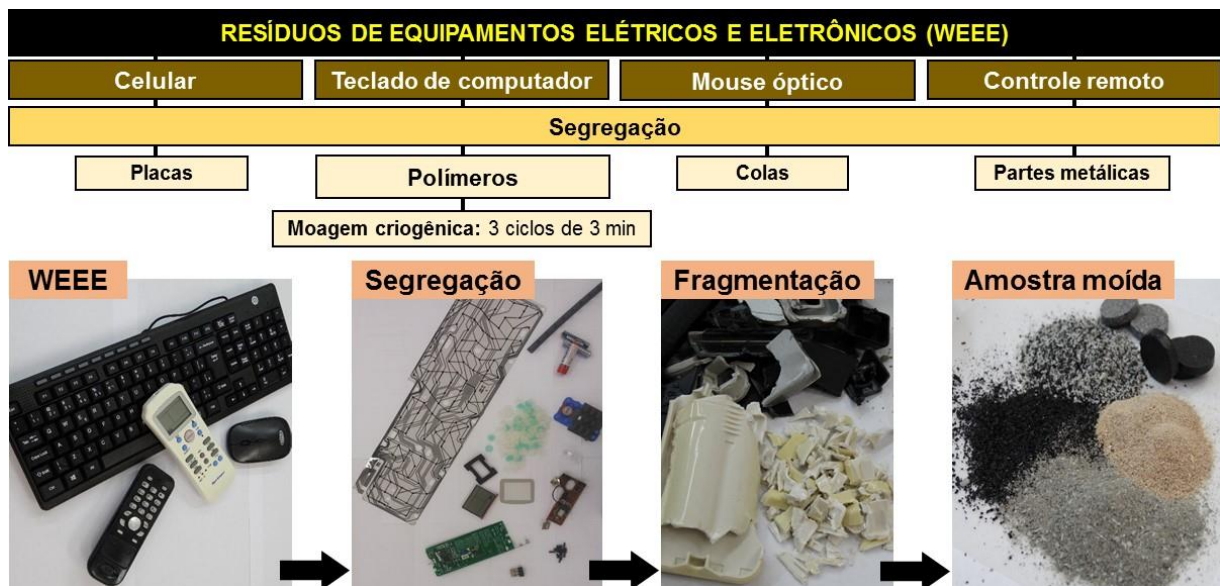
Para a determinação de carbono nos digeridos, foram preparadas soluções de referência a partir da dissolução de ácido cítrico P.A. (Vetec) em água, na faixa de 10 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo adicionado ítrio como padrão interno, na concentração final de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (a partir de uma solução de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  2%, Spex, EUA).

Uma solução de KOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução do reagente sólido (KOH P.A., Merck) em água e foi utilizada como titulante na determinação de acidez residual. A padronização do titulante foi feita com biftalato de potássio (Merck), previamente seco a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

No procedimento de MIC, oxigênio com pureza de 99,6% (White Martins) foi utilizado para pressurização dos frascos. Para as determinações por ICP-MS e ICP-OES, o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998% de pureza, White Martins). A purga do equipamento de infravermelho foi feita com argônio de alta pureza (White Martins).

### 3.3 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Amostras de um teclado para computador de mesa na cor preta, de um mouse óptico, de um controle remoto de ar condicionado e de um telefone celular, obtidas em descartes de EEE, foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Para a avaliação dos parâmetros de decomposição foi utilizada a amostra de teclado na cor preta. As amostras foram segregadas, a fim de separar a parte polimérica das placas, colas e partes metálicas (Figura 2). As partes poliméricas foram lavadas, secadas, fragmentadas e submetidas à moagem em moinho criogênico com argônio líquido, com tempo de pré-resfriamento de 2 minutos, seguido da moagem por 3 minutos. Este procedimento foi repetido 3 vezes.



**Figura 2.** Sequência para separação da parte polimérica de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.

A fim de avaliar a exatidão do método proposto, foi feita a decomposição de dois materiais de referência certificado (CRMs) de polietileno de baixa densidade (EC680k e EC681k) fornecido pelo European Reference Materials (ERM, Bélgica). Adicionalmente, foi feito o ensaio de recuperação, adicionando diferentes volumes de soluções de referência dos analitos diretamente sobre a amostra no frasco de decomposição. A exatidão também foi avaliada por comparação com os resultados obtidos por MIC<sup>5,44</sup>, MAWD<sup>5</sup> e NAA. A análise por ativação neutrônica foi feita pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP). Nesta análise, a amostra

em pó foi irradiada com um fluxo de nêutrons de  $3 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  por 8 h em um espectrômetro gama, constituído por um detector de Ge hiperpuro (modelo GX 2020, Canberra) com resolução de 1,70 keV (para  $^{60}\text{Co}$ ). Os radionuclídeos e a energia aplicada para cada elemento estão mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Radionuclídeos monitorados e energia aplicada para a análise por ativação neutrônica (de acordo com IPEN-SP).

Radionuclídeos	Energia (keV)
$^{82}\text{Br}$	776,5
$^{115}\text{Cd}$	527,9
$^{51}\text{Cr}$	320,1
$^{122}\text{Sb}$	564,1

### 3.4 PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Todos os materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por, no mínimo, 24 horas, e lavados com água purificada antes do uso.

Os frascos de quartzo utilizados para os procedimentos de MAWD, MAWD-UV e MIC, bem como os dispositivos de PTFE e suportes de quartzo, foram submetidos a um programa de irradiação em forno micro-ondas, o qual consistiu de uma etapa de aquecimento a 1000 W por 10 minutos, seguido de uma etapa de resfriamento de 0 W por 20 minutos. Para esta descontaminação, em cada frasco foram adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Ao final do programa, os frascos, dispositivos de PTFE e suportes foram lavados com água e secos com ar comprimido.

As lâmpadas UV foram descontaminadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado em chapa de aquecimento. Para isto, foram utilizados, aproximadamente, 250 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, a fim de que as lâmpadas ficassem totalmente imersas. A chapa de aquecimento foi mantida a 120 °C durante 20 minutos e, após esta etapa, foram lavadas com água e secas com ar comprimido.

O papel filtro utilizado na MIC foi descontaminado em etanol 95% (quando feita a decomposição para determinação de bromo) ou em  $\text{HNO}_3$  20% (para a

determinação de metais) durante 30 minutos em banho de ultrassom, seguida de uma lavagem com água e secagem em capela de fluxo laminar.

### 3.5 PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

#### 3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

Para este método foram utilizados 200 mg de amostra e 6 mL de solução de decomposição, conforme Pereira *et al.*<sup>10</sup> Posteriormente, os frascos foram fechados, fixados no rotor e submetidos ao programa de irradiação, conforme Tabela 6.

**Tabela 6.** Programa de irradiação para decomposição de teclado por MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo, min	Circulação de ar, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
1	700	25	15	60
2	0	-	20	125

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>; temperatura máxima: 280 °C; pressão máxima: 80 bar.

Após o programa de irradiação, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e avolumados com água a 25 mL para posterior análise.

A avaliação das condições do método de MAWD foi feita empregando HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 1 a 14 mol L<sup>-1</sup>. Cabe destacar que este método foi feito para comparação com a decomposição por MAWD-UV. Além disso, foi utilizado o método desenvolvido por Mello *et al.*<sup>5</sup> como método de referência. Desta forma, 200 mg de amostra e uma mistura de HNO<sub>3</sub> e HCl, na proporção de 5 + 1 mL foi utilizada. Cabe destacar que os valores obtidos para Cd, Hg e Pb por este procedimento foram considerados como valores de referência, enquanto que para Br, Cr e Sb foram considerados como valores de referência os valores obtidos por NAA.

As determinações de bromo foram feitas por ICP-OES e metais por ICP-MS. Nesse caso, as diluições foram feitas com NH<sub>4</sub>OH 50% (para bromo), de modo a ter um pH superior a 8 nos digeridos, e com HNO<sub>3</sub> 5% para a determinação de metais.

### **3.5.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)**

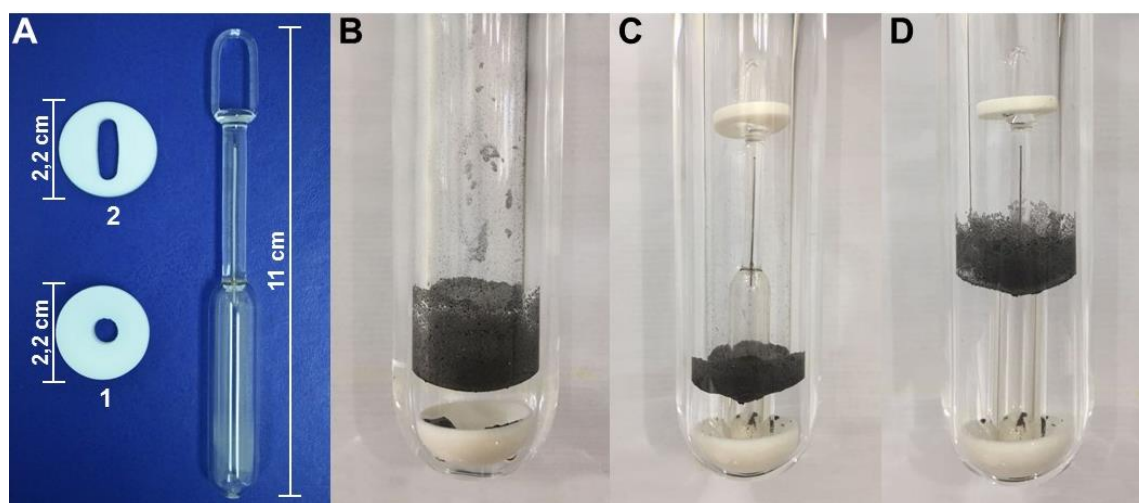
Para avaliação da exatidão e para obtenção de valores de referência para a amostra de teclado, foi feita a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas. Este procedimento foi feito conforme proposto por Oliveira *et al.*<sup>44</sup> para a determinação de bromo e conforme Mello *et al.*<sup>5</sup> para a determinação de Cd, Cr, Hg, Pb e Sb. Para a determinação de bromo,<sup>44</sup> 300 mg de amostra foram prensadas (3 ton) durante 1 minuto. Posteriormente, a amostra foi posicionada em um suporte de quartzo contendo papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Com o auxílio de uma haste, o suporte foi inserido no frasco de quartzo contendo 6 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  50 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Visando a determinação de Cd, Cr, Hg, Pb e Sb,<sup>5</sup> o procedimento foi feito utilizando comprimidos com 200 mg de amostra e 200 mg de cloreto de amônio. Como solução absorvedora foi utilizada uma mistura de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1 mL de  $\text{HCl}$ , ambos concentrados. Após inserir os suportes dentro dos frascos, os mesmos foram fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio e inseridos na cavidade do forno de micro-ondas. O programa de irradiação utilizado foi de 1400 W por 5 minutos, seguido de uma etapa de resfriamento de 0 W por 20 minutos. Após a etapa de resfriamento, os frascos foram despressurizados e as soluções finais foram diluídas a 25 mL, com água purificada.

As determinações de bromo e metais foram feitas por ICP-MS e ICP-OES, respectivamente, sendo os digeridos diluídos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  (bromo) e  $\text{HNO}_3$  5% (metais). Adicionalmente, a determinação de bromo também foi feita por IC, sendo os digeridos diluídos com água purificada.

### **3.5.3 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MAWD-UV)**

Para este procedimento, 200 mg de amostra foram inseridas nos frascos contendo um dos dispositivos de PTFE (base) para posicionamento da lâmpada e 5 mL de solução. Após a adição de amostra, as lâmpadas de emissão UV contendo o outro dispositivo de PTFE (superior) foram inseridas nos frascos de quartzo, seguida da adição de mais 10 mL de solução para decomposição, conforme a

Figura 3. Esta sequência foi adotada para todos os experimentos, após observar que, desta forma, era possível manter a amostra na solução, ao mesmo tempo, evitando que porções da amostra se depositassem e ficassem aderidas ao dispositivo de PTFE, impedidas de entrar em contato com a solução. Além disso, cabe destacar que, para todos os experimentos foram utilizados 15 mL de solução, a fim de cobrir todo o bulbo da lâmpada e, conseqüentemente, obter um melhor aproveitamento da radiação UV emitida pela mesma. A potência e o tempo de aquecimento do programa de irradiação utilizados foram os mesmos do procedimento de MAWD, exceto pela mudança de alguns parâmetros em função do uso da lâmpada, assim, a circulação de ar foi ajustada para  $125 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  durante o programa de irradiação, conforme recomendado por outros trabalhos.<sup>49,56</sup> Com isto, foi obtido um maior tempo de radiação micro-ondas, uma vez que com o resfriamento mais intenso no sistema, a temperatura e, conseqüentemente, a pressão nos frascos, não aumentam rapidamente. Também, a temperatura foi limitada a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  para evitar danos aos dispositivos de PTFE. Ao término do programa de irradiação, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e avolumados a 25 mL. A Tabela 7 apresenta as condições de ajuste do programa de decomposição para MAWD-UV.



**Figura 3.** Sequência de etapas para a decomposição por MAWD-UV: (A) lâmpada de emissão UV e dispositivos de PTFE, sendo (1) o dispositivo de PTFE da base, que é inserido primeiramente no frasco e (2) o dispositivo superior, que é inserido junto à lâmpada; (B) dispositivo de PTFE com 5 mL de reagente e adição da amostra; (C) posicionamento da lâmpada no interior do frasco e (D) inserção de mais 10 mL de reagente, totalizando 15 mL.

**Tabela 7.** Programa de irradiação utilizado para a decomposição por MAWD-UV.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo, min	Circulação de ar, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
1	700	25	15	125
2	0	-	20	125

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>; temperatura máxima: 250 °C; pressão máxima: 80 bar.

Para a etapa de determinação, diluições distintas foram preparadas para metais e para bromo. Desta forma, para a determinação de bromo por ICP-MS, as alíquotas dos digeridos foram diluídas com NH<sub>4</sub>OH 10 mmol L<sup>-1</sup>, de modo a perfazer um pH final superior a 8. Para a determinação de metais pela mesma técnica, outra alíquota dos digeridos foi diluída em HNO<sub>3</sub> 5%. Adicionalmente, para comparar e avaliar a exatidão da técnica, as determinações de bromo e metais foram feitas por ICP-OES, preparando igualmente as duas soluções diluídas (uma para determinação de metais e outra para determinação de bromo).

Para a decomposição por MAWD-UV, alguns parâmetros como a solução e a atmosfera do frasco de decomposição, a potência e o tempo de aquecimento do programa de irradiação, foram avaliados, objetivando maior recuperação dos analitos, conforme detalhamento a seguir.

### 3.5.3.1 Avaliação da solução de decomposição

Para a escolha da solução mais adequada, foram utilizadas soluções distintas e os resultados obtidos para cada condição foram comparados com os resultados obtidos por NAA, por MIC ou por MAWD. Foram avaliadas soluções com diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub> (0,5, 1, 3, 5 ou 7 mol L<sup>-1</sup>), mistura de HNO<sub>3</sub> e HCl (0,5 + 0,5; 0,5 + 1; 1,2 + 0,2; 3 + 0,5; 6 + 1 ou 12 + 2 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e HCl, respectivamente), mistura de HNO<sub>3</sub> diluído (0,5 ou 1 mol L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0; 1,5; 3,5; 4,7 ou 5,3 mol L<sup>-1</sup>), NH<sub>4</sub>OH (50 mmol L<sup>-1</sup>), TMAH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e mistura de TMAH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5 mol L<sup>-1</sup>, utilizando sempre um volume total de 15 mL. Cabe destacar que a eficiência de decomposição foi avaliada com base na quantidade de carbono nos digeridos, para cada solução avaliada (com exceção dos experimentos utilizando TMAH).



### 3.5.3.2 Avaliação da atmosfera no interior do frasco de decomposição

A avaliação da influência da atmosfera no frasco na decomposição foi feita com a pressurização dos frascos com oxigênio, com base nos trabalhos de Bizzi *et al.*<sup>48,49</sup> Tais experimentos foram feitos com o uso de ácido diluído (0,5 ou 1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>) ou ácido diluído e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 ou 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e 3,6 ou 5,25 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente) e pressurização com 5 ou 10 bar de O<sub>2</sub>. Para avaliar a melhor condição de atmosfera do frasco, os resultados foram comparados com os valores obtidos por NAA, MIC e MAWD.

### 3.5.3.3 Avaliação da potência de irradiação

A avaliação da potência irradiada do forno de micro-ondas foi feita a fim de verificar a sua influência sobre a eficiência de decomposição. Para isso, foram avaliadas potências de 700 ou 1000 W. Os resultados foram comparados com os valores obtidos por NAA, MIC e MAWD.

### 3.5.3.4 Avaliação do tempo de irradiação

O tempo de aquecimento após atingir a potência selecionada também foi avaliado, visando maior recuperação dos elementos. Para estes experimentos, tempos de 15, 25 ou 35 minutos foram avaliados. Os resultados foram comparados com os valores obtidos por NAA, MIC e MAWD.

## 3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO EM SOLUÇÃO

A determinação de carbono nos digeridos foi feita conforme trabalhos anteriores.<sup>56</sup> Desta forma, os brancos dos procedimentos foram diluídos duas vezes e os digeridos foram diluídos, no mínimo, cinco vezes. Para cada diluição, foi feita a adição de ítrio, na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>. As amostras diluídas foram purgadas com argônio por 2 minutos para remoção do CO<sub>2</sub> dissolvido em solução. Ao término do tempo de purga, foi feita a determinação. Os valores obtidos foram expressos em solução, considerando o fator de diluição das leituras. Cabe salientar que, para

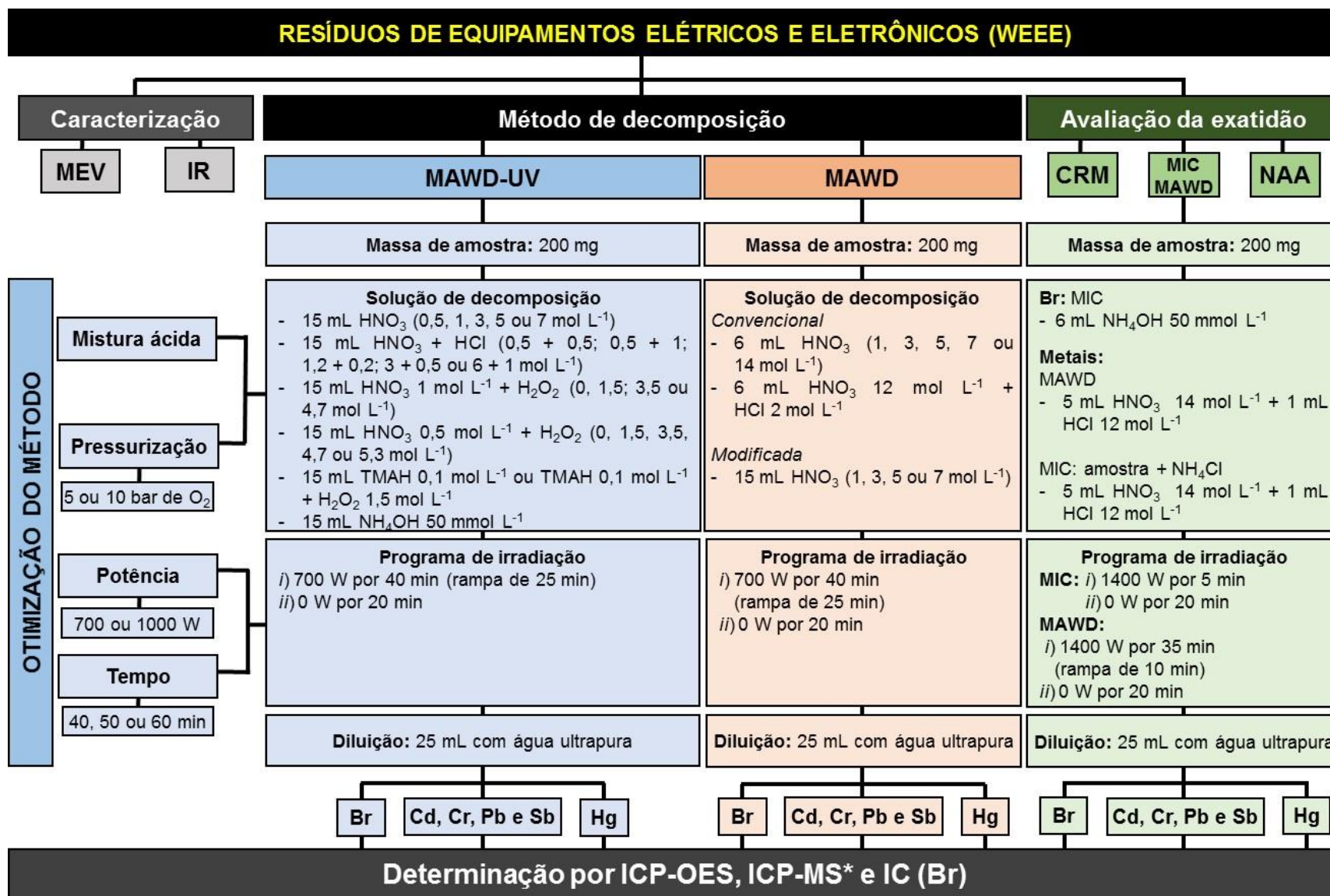
manter uma comparação mais exata das condições avaliadas, a massa de amostra e o volume de aferição foram mantidos constantes.

### **3.7 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ RESIDUAL**

A determinação da acidez residual foi feita nos digeridos por titulação potenciométrica em meio aquoso. Para este procedimento, cerca de 50 a 1000 mg do digerido final, solubilizado em 20 mL de água, foram titulados com uma solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizada. O ponto de equivalência foi determinado automaticamente.

### **3.8 RESUMO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

As avaliações das condições de decomposição por MAWD-UV foram feitas de maneira a obter uma maior recuperação para os analitos. Desta forma, foram feitos experimentos com diferentes soluções de decomposição (bem como com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>), com variação da potência de irradiação e do tempo do programa. O fluxograma da Figura 4 mostra um resumo das condições avaliadas neste trabalho.



**Figura 4.** Fluxograma dos procedimentos e parâmetros avaliados. \*Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS.



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

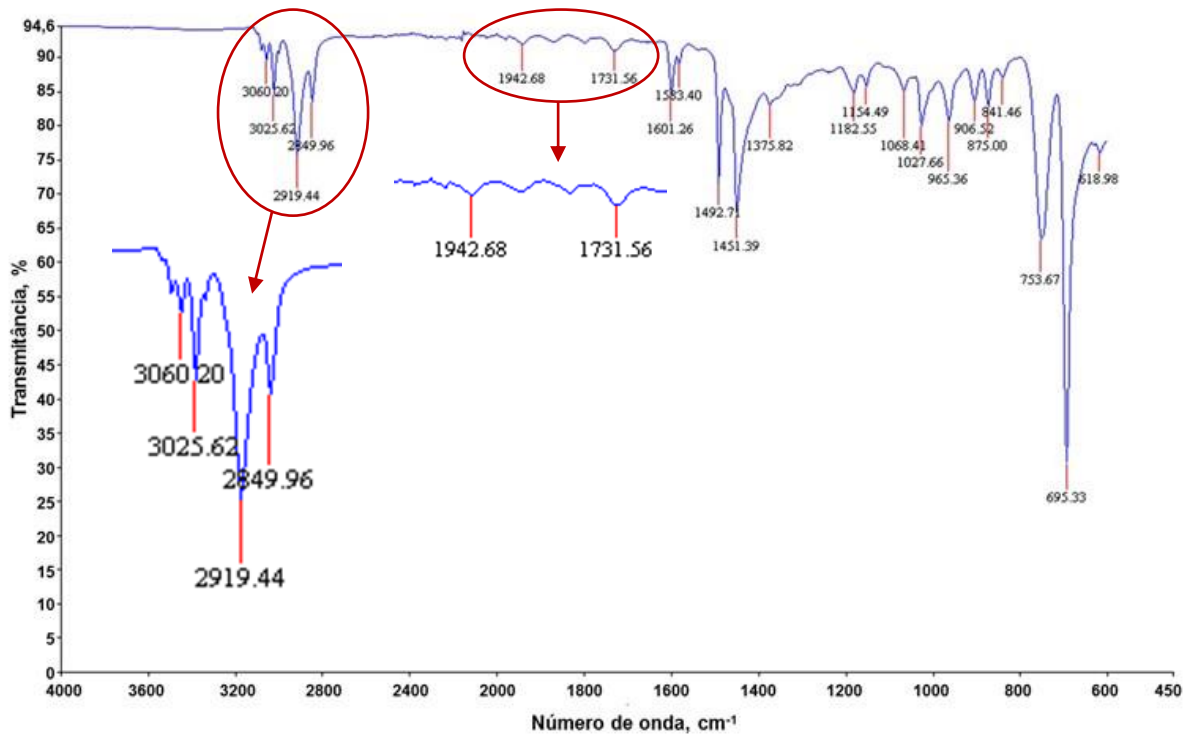
---

*Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados relacionados à otimização do método de decomposição ultravioleta assistida por radiação micro-ondas para a determinação simultânea de bromo e metais em WEEE. Para o desenvolvimento deste método, avaliações quanto a eficiência de decomposição, influência da solução de decomposição, influência da quantidade de oxigênio na atmosfera do frasco de decomposição, bem como do programa de irradiação (potência e tempo) foram feitas utilizando uma amostra de teclado para computador como modelo. Adicionalmente, serão apresentados os resultados obtidos para a determinação de bromo e metais em outras amostras de WEEE, empregando as condições otimizadas, além das figuras de mérito do método proposto. No decorrer da discussão, a seleção das condições adequadas ao método foi feita buscando a melhor eficiência de decomposição e a recuperação quantitativa dos analitos, sendo utilizada comparação estatística (teste *t* de student ou ANOVA, com nível de confiança de 95%) em todos os experimentos.*

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE WEEE

Um fator que impacta na seleção dos parâmetros do método de decomposição é a composição das amostras no que diz respeito às substâncias majoritárias da matriz. Além disso, o conhecimento desta composição é importante, uma vez que as misturas de polímeros que compõem os WEEE podem dificultar o processo de descarte e de reciclagem.<sup>1</sup> Ainda, para que os materiais elétricos e eletrônicos sejam descartados de maneira apropriada, é importante conhecer a quantidade de metais tóxicos presentes no mesmo, bem como a quantidade de bromo. A partir disso, a amostra utilizada na otimização do procedimento de decomposição, foi caracterizada quanto à sua composição.

A fim de verificar a composição polimérica presente no teclado, foi obtido um espectro de infravermelho da amostra moída, conforme mostra a Figura 5. As regiões principais estão circuladas em vermelho e expandidas para melhor visualização.

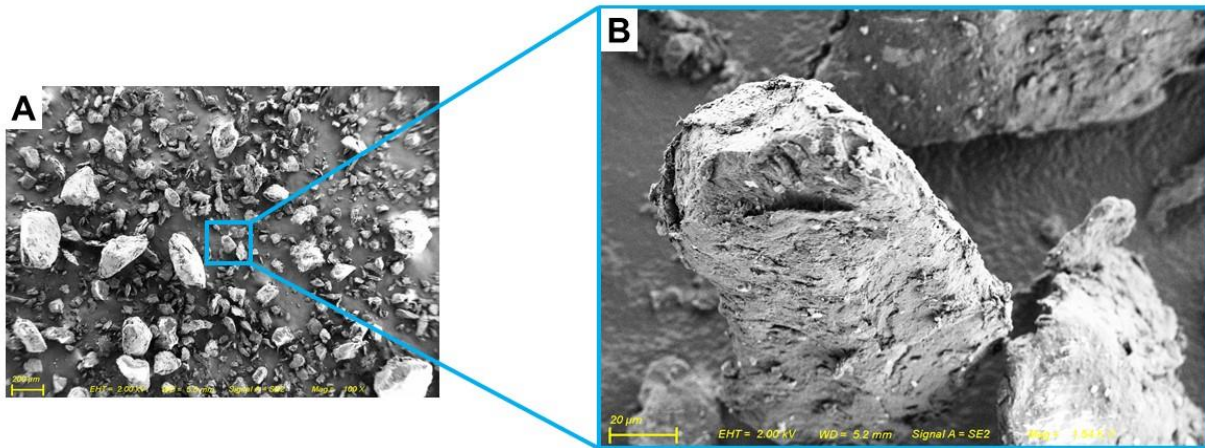


**Figura 5.** Espectro de infravermelho obtido para a amostra de teclado.

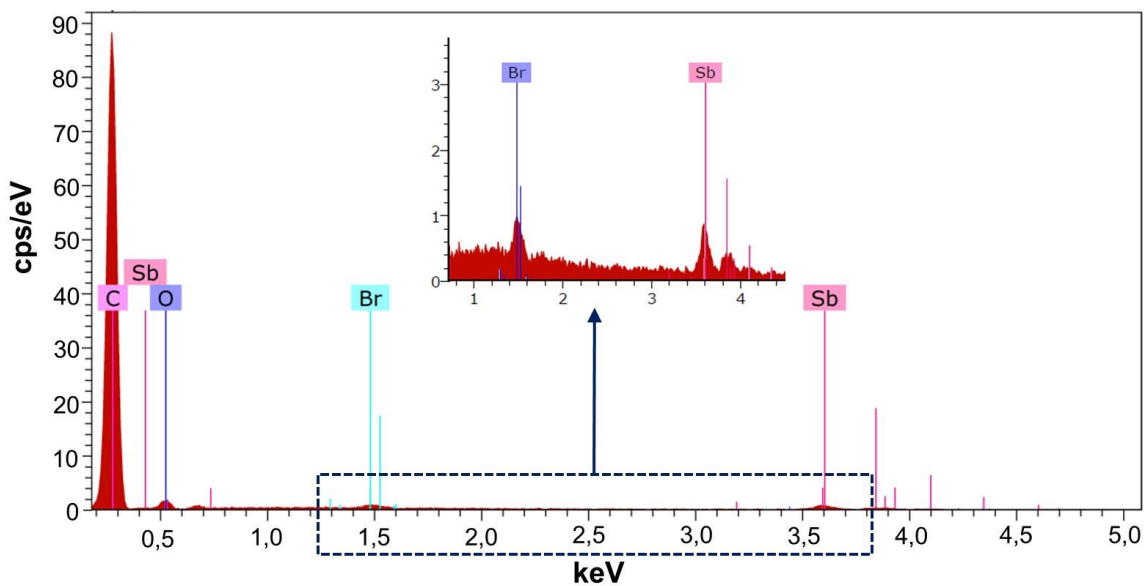
Com base no espectro (Figura 5), foi possível identificar algumas bandas

características de compostos aromáticos. Na região de 3000 a 2840  $\text{cm}^{-1}$ , foi observada a deformação axial das ligações C-H, como a banda em 3060,20  $\text{cm}^{-1}$  característica da deformação axial para anéis aromáticos. Adicionalmente, foi observada uma região de bandas harmônicas (2000 a 1667  $\text{cm}^{-1}$ ), características de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Foram observadas também bandas características de deformação axial C=O (1870 a 1540  $\text{cm}^{-1}$ ) e deformações assimétricas acopladas, típicas de ésteres C-C(=O)-O (1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ). De acordo com a literatura<sup>1</sup>, os principais tipos de polímeros adicionados aos WEEE são os policarbonatos (PC), os poliestirenos de alto impacto (HIPS), os copolímeros de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), os óxidos de polifenileno (PPO) e as blendas de PC/ABS. A partir da interpretação do espectro de infravermelho (Figura 5) obtido para a amostra em estudo, foi admitido que o principal polímero presente é a mistura de ABS e policarbonato. Adicionalmente, a caracterização quanto a composição polimérica foi feita para as outras amostras de WEEE utilizadas neste trabalho. Os espectros obtidos e a interpretação dos mesmos estão apresentados no Anexo 1.

A parte polimérica do teclado para computador, previamente moída, foi caracterizada quanto à morfologia e tamanho de partícula, com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (Figura 6). Além disso, com este equipamento e utilizando o detector de raios-X foi possível identificar os elementos que estão presentes em maior concentração (Figura 7). As condições para obtenção da imagem foram: energia da fonte do feixe de elétrons de 2 kV, magnitude de 1500 vezes, modo de alto vácuo e detector de elétrons secundários. Para a aquisição do espectro de raios-X, as condições operacionais foram: energia da fonte de feixe de elétrons de 15 kV, distância de trabalho de 8 mm, modo de pressão variável e detector EDS.



**Figura 6.** (A) Imagem obtida por SEM da amostra de teclado para computador utilizada para desenvolvimento do método de decomposição e (B) uma região ampliada da imagem.



**Figura 7.** Espectro pontual obtido por difração de raios-X para a amostra de teclado.

Pela imagem obtida pelo equipamento de SEM, foi possível identificar que o tamanho das partículas obtidas após a moagem da parte polimérica, variou de 20 a 300  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Em termos de elementos majoritários, foi possível perceber que o teclado utilizado nas otimizações continha maior concentração de Br e Sb. Isso já era esperado, uma vez que os compostos utilizados como retardantes de chama possuem, em sua composição, cerca de 50% (m/m) de Br e 40% (m/m) de Sb, de modo que, mesmo com adição de quantidades pequenas de retardante, estarão presentes quantidades elevadas destes elementos nos WEEE.<sup>3</sup>



## 4.2 DECOMPOSIÇÃO DE WEEE UTILIZANDO MÉTODOS DE REFERÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE BROMO E METAIS

Inicialmente, para obtenção de valores de referência para bromo e metais, foram utilizados métodos disponíveis na literatura. Além disso, alguns elementos tiveram suas concentrações obtidas por NAA (ver item 3.3 *amostras e materiais de referência certificados*), fornecidas pelo IPEN.

Para a determinação de metais, decomposições foram feitas por MAWD e por MIC, seguindo o trabalho desenvolvido por Mello *et al.*<sup>5</sup> Por outro lado, para a determinação de bromo, a decomposição foi feita por MIC de acordo com o trabalho desenvolvido por Oliveira *et al.*<sup>44</sup> Os digeridos foram quantificados por IC e ICP-OES para Br, por ICP-OES para Cd, Cr, Pb e Sb e por FI-CVG-ICP-MS para Hg. Os valores obtidos empregando os métodos de referência, bem como por NAA estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados obtidos para bromo e metais no teclado por IC<sup>a</sup>, ICP-OES<sup>b</sup> e FI-CVG-ICP-MS<sup>c</sup> após decomposição por MAWD\* e MIC\*\* e por NAA (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Analitos	MAWD*	MIC**	NAA
Br <sup>a</sup> , mg g <sup>-1</sup>	nd	9,54 $\pm$ 0,72***	8,8 $\pm$ 0,2
Cd <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	15,8 $\pm$ 0,9	15,8 $\pm$ 1,0	< 30
Cr <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	5,12 $\pm$ 0,45	5,30 $\pm$ 0,38	9 $\pm$ 1
Hg <sup>c</sup> , ng g <sup>-1</sup>	65,9 $\pm$ 4,5	66,3 $\pm$ 5,4	nd
Pb <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	27,3 $\pm$ 2,6	26,1 $\pm$ 0,6	nd
Sb <sup>b</sup> , mg g <sup>-1</sup>	3,57 $\pm$ 0,32	3,29 $\pm$ 0,28	3,27 $\pm$ 0,09

nd = não determinado.

\* MAWD: Decomposição de 200 mg de amostra, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1 mL de HCl concentrado.

\*\* MIC: Decomposição de 200 mg de amostra + 200 mg de NH<sub>4</sub>Cl, 6 mL de HNO<sub>3</sub> 12 mol L<sup>-1</sup> e HCl 2 mol L<sup>-1</sup>.

\*\*\* MIC: Decomposição de 100 mg de amostra, 6 mL de NH<sub>4</sub>OH 50 mmol L<sup>-1</sup>.

Como demonstrado na Tabela 8, os valores obtidos pelos métodos de referência foram concordantes com os valores obtidos por NAA (teste t de *student*) para Br e Sb. Para Cd, Hg e Pb, os valores obtidos por MAWD e MIC não apresentaram diferença estatística entre si, e seus valores não foram obtidos por NAA. Contudo, para Cr, os valores obtidos por MAWD e MIC não apresentaram

diferença entre si, porém, não foram concordantes com os obtidos por NAA.

Para avaliar a exatidão dos resultados obtidos pelos métodos de referência (MAWD para metais e MIC para bromo), foi feita a decomposição do CRM de polietileno de baixa densidade (EC681k). Os digeridos foram quantificados por IC (para bromo), ICP-OES (para metais) e FI-CVG-ICP-MS (para mercúrio). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados obtidos para bromo e metais no CRM de polietileno de baixa densidade (EC681k), após decomposição por MIC\* e MAWD\*\* e determinação por IC<sup>a</sup>, ICP-OES<sup>b</sup> e FI-CVG-ICP-MS<sup>c</sup> (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Analitos	Valores obtidos	Valores certificados
Br <sup>a</sup> , mg g <sup>-1</sup>	0,72 $\pm$ 0,09*	0,77 $\pm$ 0,04
Cd <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	121 $\pm$ 10**	137 $\pm$ 4
Cr <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	63,5 $\pm$ 7,1**	100 $\pm$ 5
Hg <sup>c</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	22,8 $\pm$ 0,4**	23,7 $\pm$ 0,8
Pb <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	91 $\pm$ 5**	98 $\pm$ 6
Sb <sup>b</sup> , $\mu$ g g <sup>-1</sup>	104 $\pm$ 5**	99 $\pm$ 6

\* MIC: Decomposição de 150 mg de CRM, 6 mL NH<sub>4</sub>OH 50 mmol L<sup>-1</sup>.

\*\* MAWD: Decomposição de 25 mg de CRM, 6 mL HNO<sub>3</sub> 12 mol L<sup>-1</sup> e HCl 2 mol L<sup>-1</sup>.

Não foi observada diferença (teste t de *student*) entre os valores obtidos pelos métodos de referência e os valores certificados para o CRM, com exceção de Cr. Com relação a baixa recuperação de Cr, o certificado do CRM menciona que Cr está presente como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e que nem todos os métodos de preparo de amostra proporcionam a completa solubilização do Cr nesta forma. Outros trabalhos desenvolvidos para materiais poliméricos também relataram a dificuldade de recuperar Cr neste CRM. No trabalho de Mello *et al.*<sup>5</sup> e Oliveira *et al.*<sup>45</sup>, para que fossem obtidas recuperações completas, foram necessárias condições mais extremas de temperatura, o que só foi possível com um sistema de decomposição em que temperaturas de até 270 °C e pressões de até 160 bar podem ser atingidas.

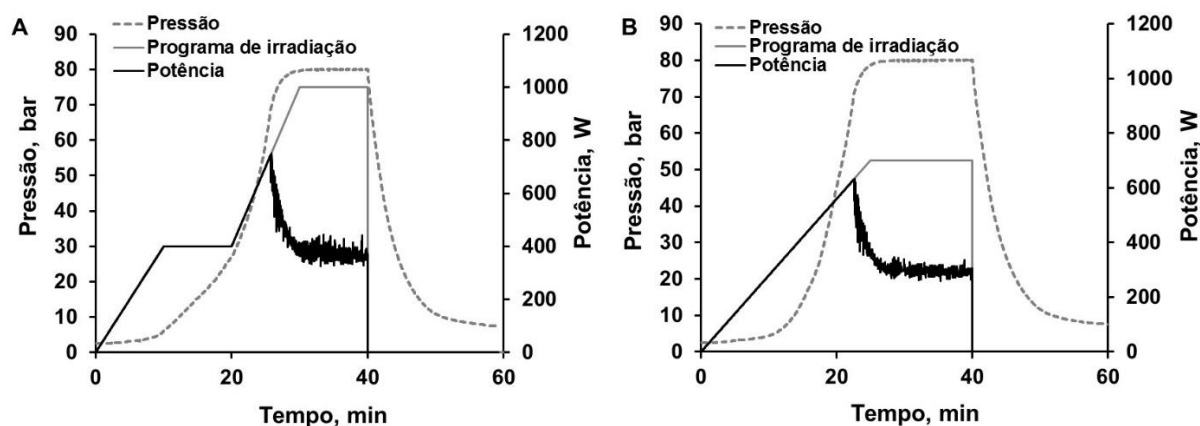
Tendo em vista a exatidão obtida utilizando os métodos de referência, os valores obtidos por MAWD foram utilizados como referência para Cd, Hg e Pb, já que não estavam disponíveis por NAA. Para Br, Cr e Sb, os resultados obtidos por NAA foram considerados valores de referência para a sequência de otimizações que serão discutidas a seguir.

## 4.3 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO POR MAWD-UV

### 4.3.1 Programa de irradiação

Como ponto de partida, o procedimento de decomposição foi baseado no trabalho desenvolvido por Pereira *et al.*,<sup>10</sup> utilizando a MAWD para a decomposição de polímeros. Para este procedimento, 200 mg de amostra foram decompostos com 6 mL de HNO<sub>3</sub>. O programa de irradiação utilizado consistiu de (i) rampa de 10 minutos para atingir 400 W, permanecendo nesta potência por 10 minutos; (ii) rampa de 10 minutos para atingir 1000 W, permanecendo nesta potência por 10 minutos e (iii) 20 minutos de resfriamento a 0 W. O perfil do programa de irradiação obtido para decomposição do teclado nestas condições está demonstrado na Figura 8A.

Uma vez que neste trabalho tem-se por objetivo desenvolver um método utilizando a MAWD-UV e que, com o uso da lâmpada, são necessárias 15 mL de solução no interior do frasco, uma comparação em condições similares deve ser feita para avaliar a possível influência da lâmpada. Assim, com o objetivo de comparar a eficiência e os resultados da decomposição por MAWD com aquelas da MAWD-UV, a decomposição por MAWD foi também feita utilizando 15 mL de HNO<sub>3</sub>, mantendo os demais parâmetros constantes. No decorrer do texto, quando o procedimento de decomposição por MAWD foi feito com um volume maior de ácido (15 mL e não com 6 mL), este será denominado “MAWD modificada”.

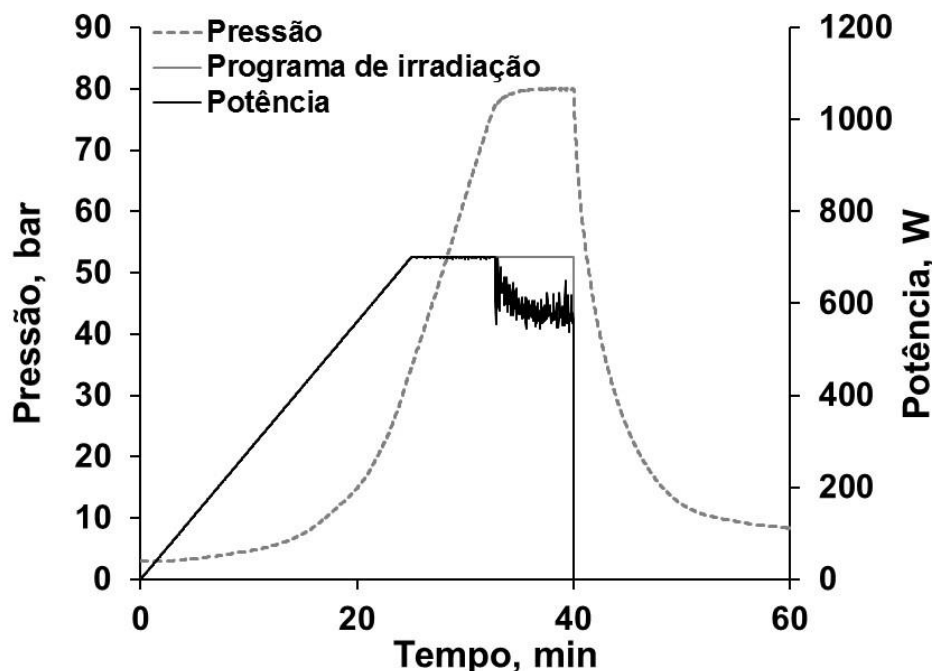


**Figura 8.** (A) Perfil do programa de irradiação otimizado por Pereira *et al.*<sup>10</sup> e (B) perfil do programa de irradiação modificado. Decomposição de 200 mg de teclado com 6 mL de HNO<sub>3</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> por MAWD.

Conforme programa demonstrado na Figura 8A, foi possível perceber que, devido ao aumento da pressão no momento da decomposição, não foi possível manter a potência conforme previsto, sendo esta interrompida, aproximadamente, aos 25 minutos. Dessa forma, a segunda etapa de aquecimento (segunda rampa) não atingiu os parâmetros selecionados. Com isso, a potência máxima atingida durante este programa de aquecimento foi de 740 W, e a temperatura máxima atingida foi de 220 °C.

Tendo em vista que em experimentos futuros seria utilizada a lâmpada de emissão UV, foi feita uma alteração na rampa de aquecimento do programa de irradiação, a fim de obter irradiação constante, o que mantém a lâmpada ativa. Cabe salientar que, a emissão de radiação da lâmpada é acionada pela interação com a radiação micro-ondas e que, portanto, é fundamental que se utilize um programa em que a irradiação não seja interrompida. Desta forma, o programa de irradiação utilizado consistiu de (i) uma rampa de 25 minutos para atingir 700 W, permanecendo durante 15 minutos nessa potência e (ii) 20 minutos de resfriamento a 0 W (Figura 8B). Cabe destacar que o tempo total de programa (40 minutos) foi mantido.

Apesar da modificação do programa, a pressão atingida limitou o aumento de potência de modo que a potência máxima atingida foi de 630 W para soluções ácidas mais concentradas (Figura 8B). Entretanto, foi observado que, quanto mais diluído era o ácido utilizado na decomposição (Figura 9), a potência começava a ser interrompida somente no final do programa de irradiação. Assim, este programa de irradiação foi utilizado para os procedimentos posteriores.

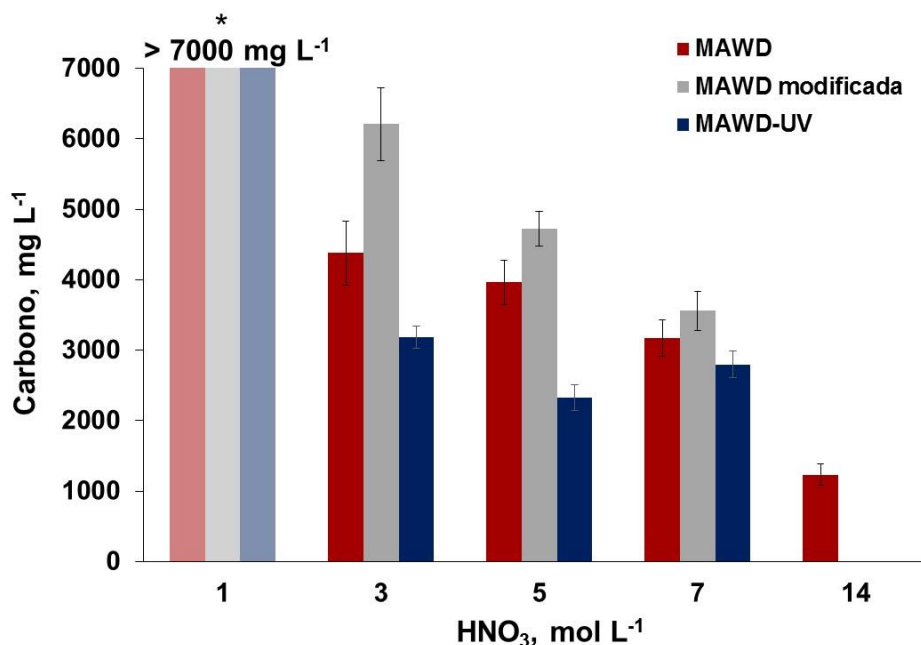


**Figura 9.** Perfil do programa de irradiação otimizado para a decomposição de 200 mg de teclado com 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol  $\text{L}^{-1}$  por MAWD-UV.

#### 4.3.2 Eficiência de decomposição com o uso da lâmpada UV

Após o ajuste do programa de irradiação, foi feita a avaliação da concentração de ácido necessária para a decomposição. Tendo em vista que o uso de ácidos concentrados no preparo de amostras não é recomendado para a determinação de bromo, foram buscadas condições de decomposição eficientes e com o uso de ácidos diluídos, o que também vai de encontro aos princípios da química verde. Para isto, foi feito o procedimento de decomposição por MAWD e por MAWD-UV, variando a concentração de  $\text{HNO}_3$ . Ainda, é importante salientar que, quando utilizado o procedimento de decomposição por MAWD, este foi feito com o uso de 6 mL de ácido (convencional) ou com o uso de 15 mL de ácido (modificada), para fins comparativos. Cabe ressaltar também que o programa de irradiação foi sempre o mesmo (*item 3.5, procedimentos de decomposição*). Neste estudo, a fim de avaliar a eficiência de decomposição, foi feita a determinação do teor de carbono e da acidez residual dos digeridos. Ainda para fins de comparação, a massa de amostra (200 mg) e o volume de aferição (25 mL) foram mantidos sempre constantes. Assim, a eficiência de decomposição foi avaliada em função do carbono e da acidez remanescente na solução. Na Figura 10 estão apresentados os teores

de carbono dos digeridos finais, para concentrações de  $\text{HNO}_3$  de 1 a 14 mol  $\text{L}^{-1}$ . As barras apresentadas no gráfico referem-se a média dos valores obtidos com seus respectivos desvios padrão.

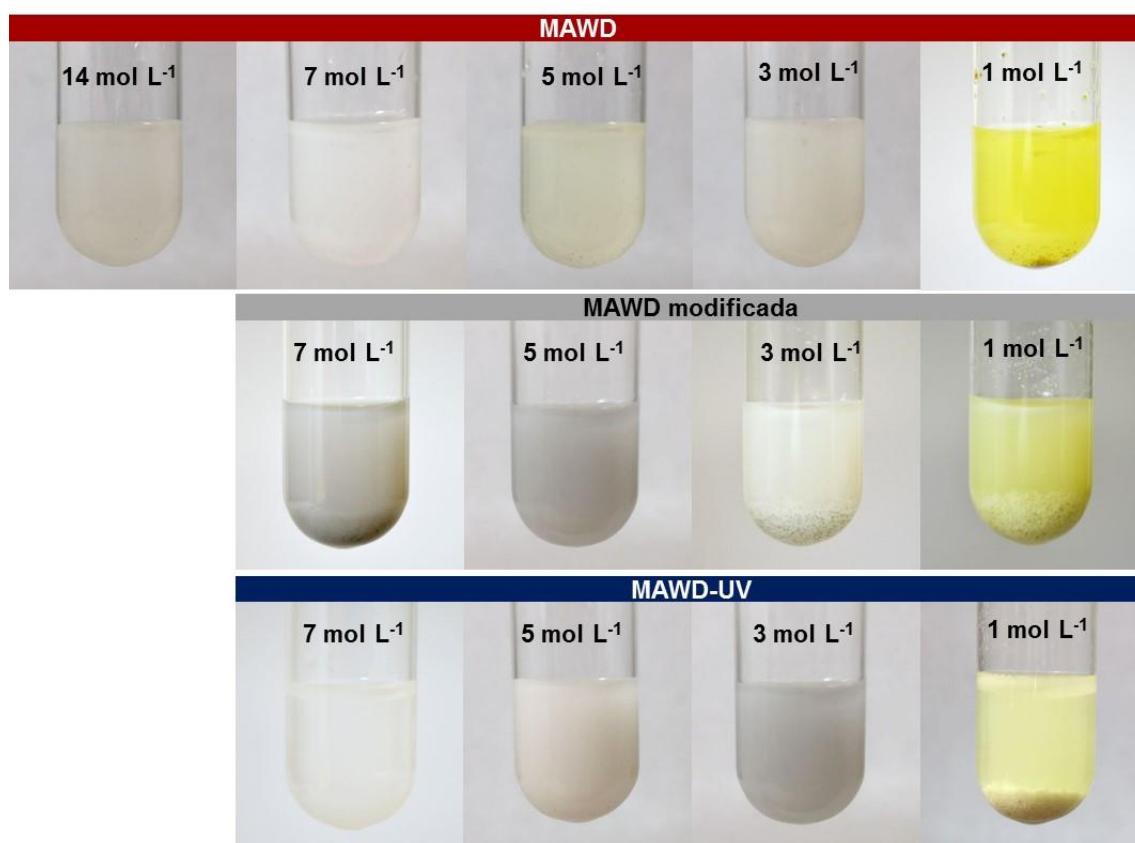


**Figura 10.** Concentração de carbono para diferentes concentrações de ácido utilizadas para a decomposição de teclado por MAWD e por MAWD-UV. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

A decomposição utilizando  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$  foi feita somente para a MAWD em condições convencionais, para que se pudesse ter ideia da eficiência obtida com o método MAWD em condições normais. As outras concentrações de ácido foram avaliadas para as três condições. Com o uso do  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$ , foram obtidas eficiências de decomposição semelhantes para os três procedimentos avaliados. Entretanto, quando foi utilizado  $\text{HNO}_3$  mais diluído para a decomposição, os métodos passaram a diferir quanto a concentração de carbono, sendo que a decomposição por MAWD-UV resultou em concentração de carbono menor, quando foi utilizado  $\text{HNO}_3$  3 e 5 mol  $\text{L}^{-1}$ , em comparação com a decomposição por MAWD. Isto pode estar atrelado ao uso das lâmpadas, uma vez que a radiação UV emitida pela lâmpada auxilia no rompimento de ligações com consequente quebra das cadeias carbônicas. Isto tornou-se mais notável com o uso de soluções mais

diluídas, o que pode ser uma evidência da contribuição da radiação UV. Ainda, quando foi utilizada a decomposição por MAWD modificada, a pressão máxima pode ter sido atingida mais rapidamente (devido ao maior volume de ácido utilizado em relação a MAWD sem modificação). Isto fez com que o programa de irradiação fosse interrompido e, conseqüentemente, ocorresse a interrupção da irradiação, afetando o aquecimento da solução e, conseqüentemente, prejudicando a decomposição completa da amostra.

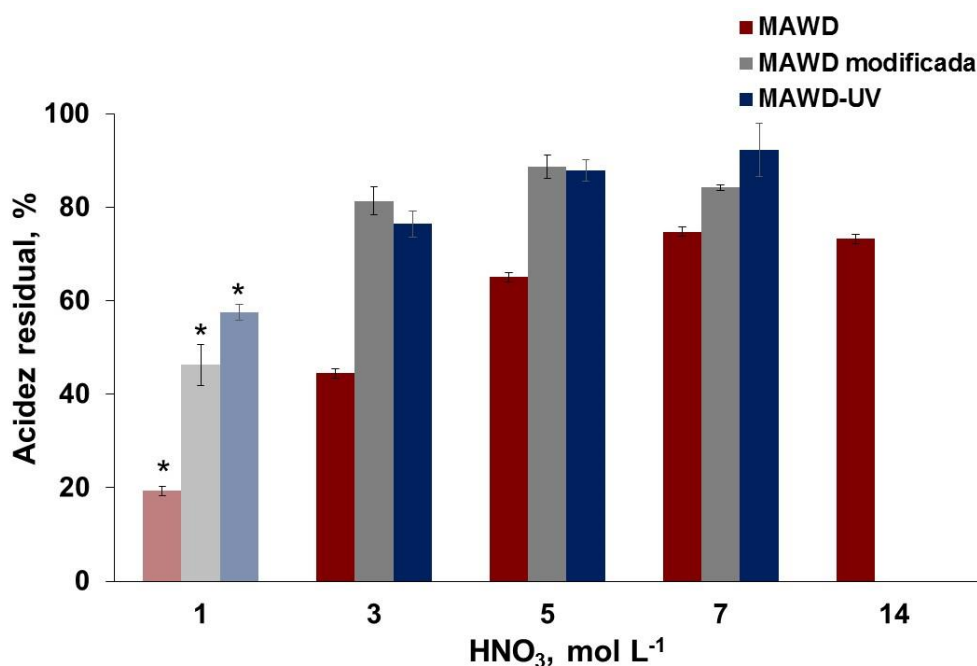
Para as decomposições com diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  e diferentes métodos de decomposição empregados, foi observado que os digeridos finais apresentavam um resíduo branco no final da decomposição. Quando  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado, todos os métodos de decomposição avaliados resultaram em decomposições incompletas, sobrando uma maior quantidade visível de resíduo nos digeridos finais, conforme pode ser observado na Figura 11.



**Figura 11.** Aspecto dos digeridos finais obtidos por MAWD, MAWD modificada e MAWD-UV, para as diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  utilizadas.

É importante destacar que o aspecto turvo dos digeridos finais para as diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$  utilizadas foi devido ao resíduo remanescente no final da decomposição, o qual deve representar a composição inorgânica da amostra.

Além dos teores de carbono nos digeridos, a avaliação da eficiência de decomposição dos métodos também foi feita a partir dos valores de acidez residual, conforme pode ser observado na Figura 12. Cabe informar que a acidez residual (%) apresentada expressa a relação entre a quantidade de ácido colocado no frasco e a quantidade remanescente, calculada em termos percentuais. Isto, em termos práticos, significa que, apesar de a acidez residual (%) ser similar para soluções de  $\text{HNO}_3$  de 3 a 14 mol  $\text{L}^{-1}$ , tem-se acidez final menor quanto mais diluído for o ácido utilizado para decomposição.



**Figura 12.** Acidez residual para diferentes concentrações de ácido por MAWD e MAWD-UV.

As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ).

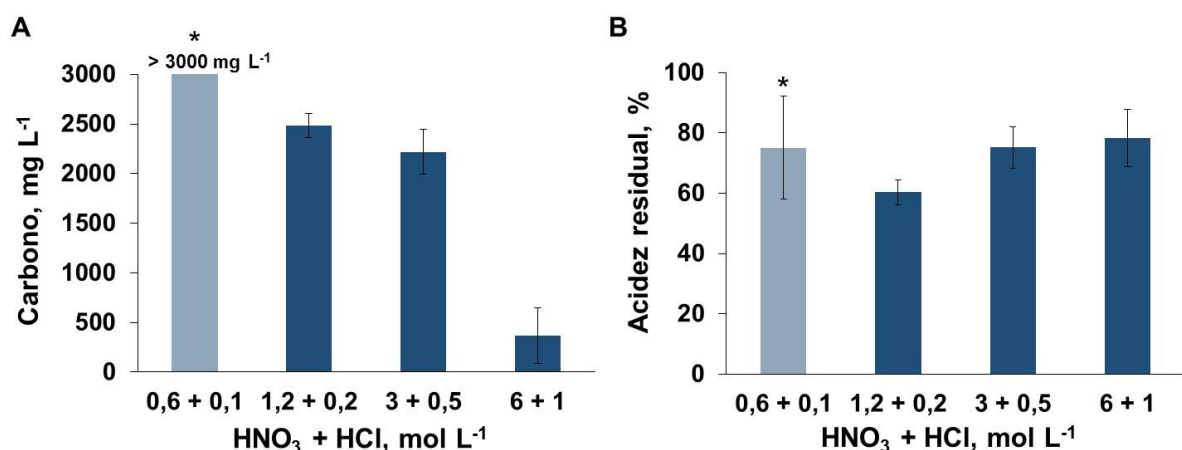
\*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Como era esperado, quando foram utilizados  $\text{HNO}_3$  7 e 14 mol  $\text{L}^{-1}$ , a acidez residual dos digeridos foi mais elevada, em função do excesso de ácido. Ao serem utilizadas soluções de  $\text{HNO}_3$  3 e 5 mol  $\text{L}^{-1}$ , foi observada uma redução mais significativa da acidez residual para a decomposição por MAWD, quando comparada



com a decomposição por MAWD modificada e MAWD-UV. Cabe destacar que para a decomposição por MAWD convencional, o volume de ácido utilizado no procedimento foi menor do que para os outros dois procedimentos de decomposição, o que condiz com a menor acidez residual. Ao utilizar  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  nos procedimentos de decomposição, uma acidez residual menor foi obtida, tornando evidente a falta de ácido para proporcionar uma decomposição completa (observar Figura 10 e Figura 11). Entretanto, com o uso das lâmpadas, foi observada uma maior acidez residual nos digeridos finais, evidenciando que o uso da lâmpada ajuda na decomposição, além de resultar em uma melhor decomposição, apesar de ainda não representar condições ideais. Desta forma, foram investigadas alternativas para melhorar a decomposição utilizando o método MAWD-UV e soluções ácidas diluídas, combinando eficiência de decomposição e condições que evitem a perda de bromo.

Adicionalmente, com o objetivo de determinar metais nos digeridos finais, particularmente buscando a solubilização de Cr e Sb, foi avaliada a eficiência de decomposição utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , em diferentes concentrações, mas mantendo fixa a proporção de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1 mL de  $\text{HCl}$ , conforme utilizado para o método de referência.<sup>5</sup> Os resultados obtidos para a determinação de carbono e acidez residual para os digeridos finais podem ser observados na Figura 13.



**Figura 13.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para a decomposição utilizando diferentes misturas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  no método de MAWD-UV. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Como era esperado, a decomposição utilizando a mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  mais concentrada ( $6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ ) proporcionou melhor eficiência de decomposição e, conseqüentemente, uma maior acidez residual (cerca de 80%), uma vez que havia um excesso de ácido para reagir com a amostra. Ao utilizar misturas de ácido mais diluídas, a decomposição piorou e a quantidade de carbono em solução foi maior. Contudo, não foi observado resíduo de amostra não decomposta, com exceção do procedimento feito utilizando a solução mais diluída ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ ). É importante salientar que o uso de misturas contendo  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  também se mostraram adequadas em termos de eficiência e, possibilitaram digeridos com teor de carbono para a solução diluída que apresentou decomposição completa ( $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ ) similar ao obtido sem  $\text{HCl}$  ( $\text{HNO}_3$   $3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Dessa forma, o desenvolvimento do método a partir deste ponto, dedicou-se a melhorar a eficiência de decomposição e investigar a recuperação dos analitos, nestas condições.

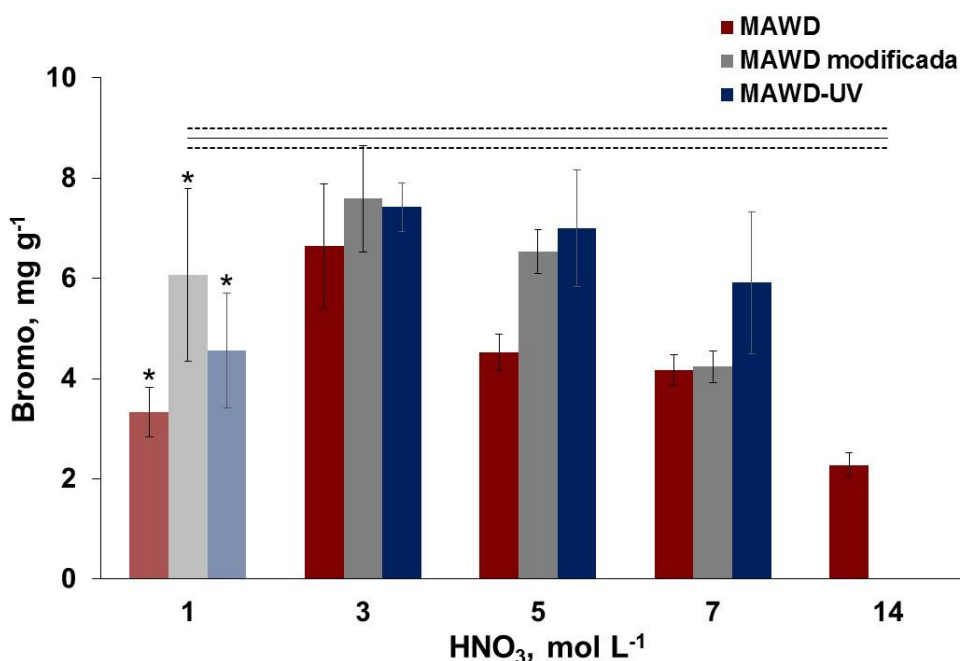
### 4.3.3 Influência da solução de decomposição

Experimentos com a variação da solução de decomposição foram feitos, com o objetivo de avaliar a recuperação de bromo frente a meios ácidos e/ou oxidantes. Nesta avaliação, foi dada ênfase para a determinação de bromo, haja vista que perdas para esse elemento são relatadas em meio ácido, o que requer uma atenção especial a este analito. Soluções de  $\text{HNO}_3$  com diferentes concentrações ( $0,5$  a  $14 \text{ mol L}^{-1}$ ), bem como a mistura de  $\text{HNO}_3$  diluído com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0$  a  $5,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) e/ou com  $\text{O}_2$  ( $5$  ou  $10 \text{ bar}$ ) foram avaliadas para o sistema de MAWD-UV, conforme discussão a seguir. Com base nos trabalhos da literatura que apresentam a viabilidade da extração<sup>14,59,60</sup> com soluções alcalinas para o preparo de amostras com vistas à determinação de halogênios, estas também foram investigadas.

#### 4.3.3.1 Soluções de $\text{HNO}_3$

Inicialmente, foi feita a determinação de bromo em digeridos obtidos por MAWD-UV com diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$ . Para a etapa de determinação por ICP-OES, foi necessário fazer o ajuste do pH dos digeridos, para que a solução

estivesse no mesmo meio da curva de calibração ( $\text{NH}_4\text{OH}$  10  $\text{mmol L}^{-1}$ , pH aproximadamente 10). Cabe enfatizar que, quando foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  na mesma concentração da curva de calibração, as soluções apresentaram um pH ácido, o que poderia resultar em problemas na quantificação, devido ao efeito de memória provocado durante a nebulização da solução.<sup>32</sup> A partir disso, a adição de base foi feita com  $\text{NH}_4\text{OH}$  50% até atingir um pH próximo a 10. Os resultados obtidos para a determinação de bromo podem ser observados na Figura 14 para digeridos obtidos por MAWD-UV com diferentes concentrações de  $\text{HNO}_3$ . Comparativamente, são apresentados os resultados obtidos por MAWD com o mesmo programa de irradiação e 6 mL de  $\text{HNO}_3$  e por MAWD com o uso de 15 mL de  $\text{HNO}_3$  (MAWD modificada). No gráfico, a linha contínua representa a média do valor de referência e as linhas tracejadas representam o limite superior e inferior, considerando o desvio padrão.

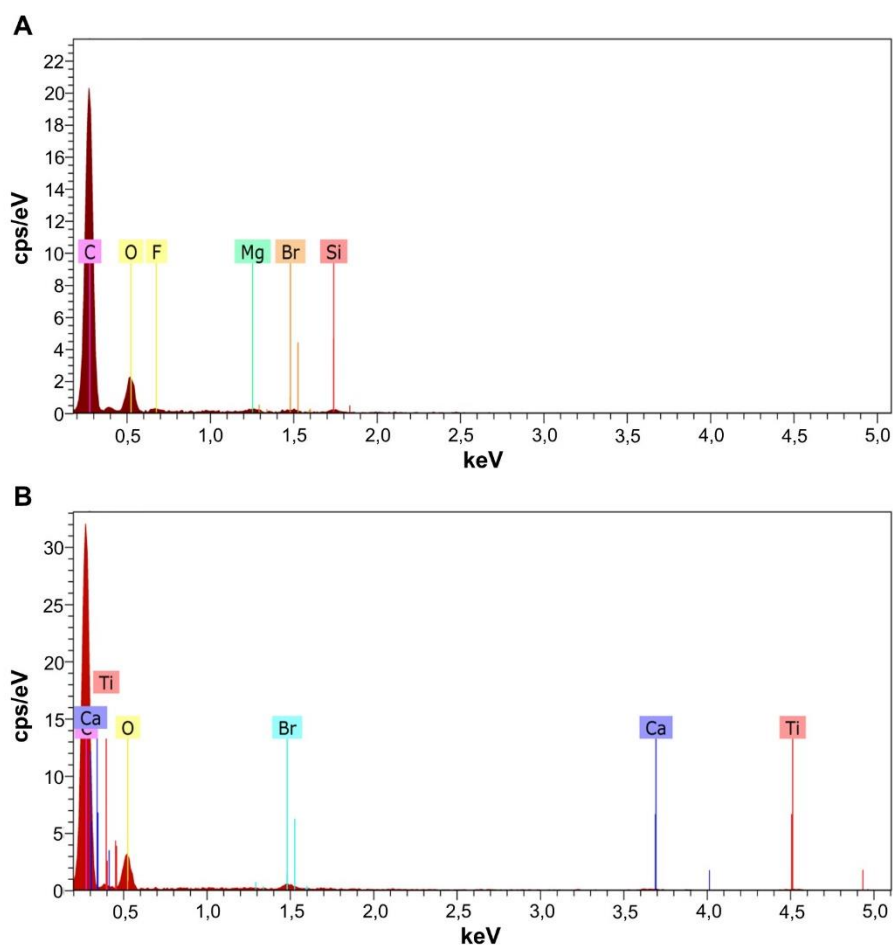


**Figura 14.** Concentração de bromo para as soluções de  $\text{HNO}_3$  de diferentes concentrações, utilizadas para a decomposição de teclado. As barras representam a média com seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). A linha contínua representa a média do valor de referência e as linhas tracejadas representam o limite superior e inferior, considerando o desvio-padrão. \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Pode ser visto que nenhuma das concentrações de  $\text{HNO}_3$  avaliadas resultou

em uma recuperação quantitativa para bromo e, como era esperado, quanto mais concentrado foi o ácido utilizado, menores recuperações foram obtidas. Os altos valores de desvio padrão obtidos também podem estar relacionados com as perdas de bromo.

Quando foi utilizado  $\text{HNO}_3$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ , as recuperações para bromo foram melhores, em comparação com soluções mais concentradas de  $\text{HNO}_3$ . Entretanto, ao diminuir ainda mais a concentração de  $\text{HNO}_3$  para 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , as recuperações foram piores, porém como nesta condição a decomposição foi incompleta, é possível que o bromo não tenha sido completamente liberado da matriz (Figura 11). Para verificar se o bromo estaria sendo perdido por volatilização ou estaria presente no resíduo da decomposição, para esta condição de ácido, o resíduo foi analisado pelo detector de raios-X do equipamento de SEM. Os espectros pontuais (de uma certa região do resíduo) estão demonstrados na Figura 15A e na Figura 15B.

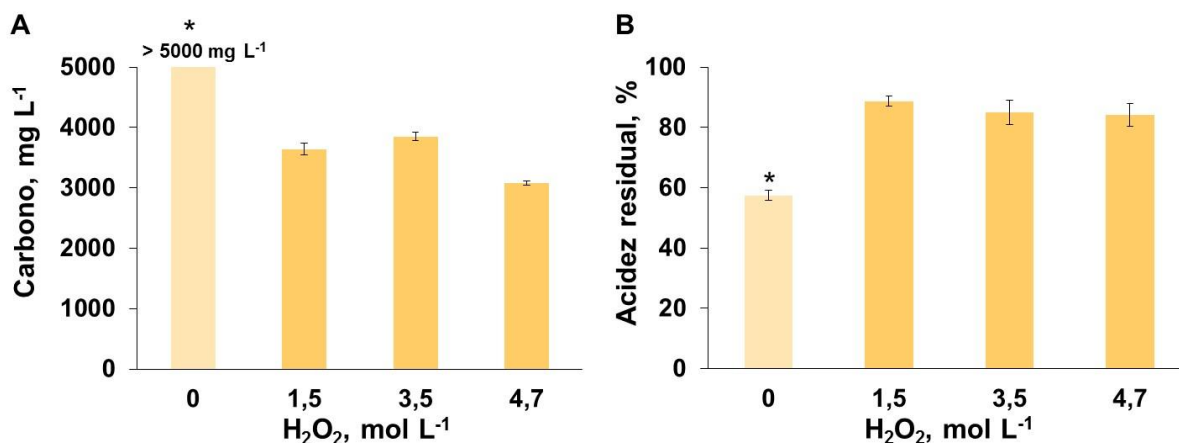


**Figura 15.** Espectros pontuais de raios-X dos resíduos da decomposição de teclado por MAWD-UV utilizando  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A partir dos espectros obtidos, foi possível identificar que bromo não estava sendo removido totalmente da matriz, o que faz sentido, uma vez que a decomposição não estava sendo completa. Apesar de ser identificado bromo no resíduo da decomposição, isto não garante que uma fração do elemento não esteja sendo perdida por volatilização. Cabe destacar ainda que, para que algum elemento seja identificado no espectro de raios-X deste equipamento, é necessário que este esteja em concentração percentual, devido a sensibilidade do equipamento. Além disso, foi possível identificar a presença de outros elementos, como Mg, Si, Ca e Ti, que provavelmente fazem parte da composição inorgânica da amostra. Visando obter melhor decomposição sem o uso de soluções ácidas mais concentradas e evitando perdas de bromo, os experimentos posteriores foram feitos com o uso de alguns auxiliares de decomposição, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com adição de  $\text{O}_2$  ao meio reacional.

#### 4.3.3.2 Mistura de $\text{HNO}_3$ com $\text{H}_2\text{O}_2$

Alguns trabalhos na literatura<sup>48,49,56</sup> demonstram a obtenção de uma decomposição adequada para diversos tipos de matriz orgânica, utilizando a mistura  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  diluído.<sup>34,46</sup> Com base nisso, foi avaliada a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na decomposição utilizando  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a fim de obter digeridos com baixo teor de carbono e sem resíduo de decomposição incompleta, além de recuperação quantitativa para bromo. Para esta avaliação, foram adicionadas concentrações de 0, 1,5, 3,5 ou 4,7  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional. O volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado para preparar tais soluções, bem como o volume de  $\text{HNO}_3$  adicionado para o preparo do ácido diluído ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) não alteraram o volume final de solução, a qual foi mantida em 15 mL. Os valores obtidos para carbono e acidez residual para este estudo podem ser observados na Figura 16.

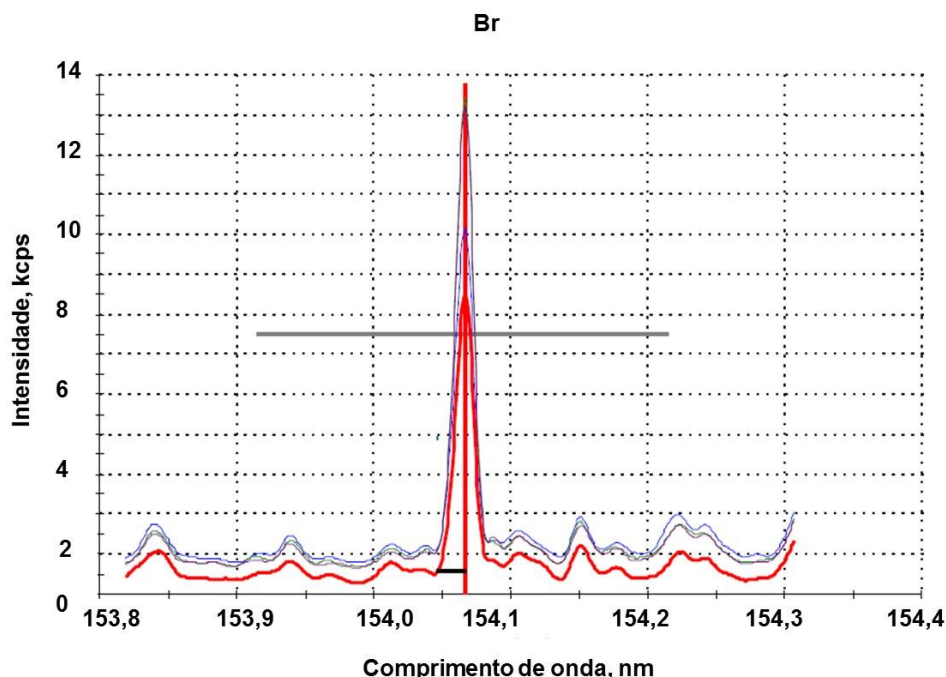


**Figura 16.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual, para a decomposição de 200 mg de teclado por MAWD-UV com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes concentrações. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Ao ser adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> junto ao HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, foram obtidos digeridos aparentemente mais límpidos e sem a presença de resíduo de amostra não decomposta. Entretanto, em relação aos experimentos anteriores, a eficiência de decomposição praticamente não foi alterada, uma vez que a concentração de carbono em solução permaneceu em torno de 3000 mg L<sup>-1</sup>, para estes experimentos. A acidez residual também não foi influenciada pelo uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que a mesma permaneceu em torno de 80% para todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliadas. Cabe destacar que esta acidez residual não foi elevada, pois, se considerar a acidez inicial (1 mol L<sup>-1</sup> de ácido), a acidez final (depois da decomposição) foi baixa, resultando em um ácido mais diluído (0,8 mol L<sup>-1</sup>).

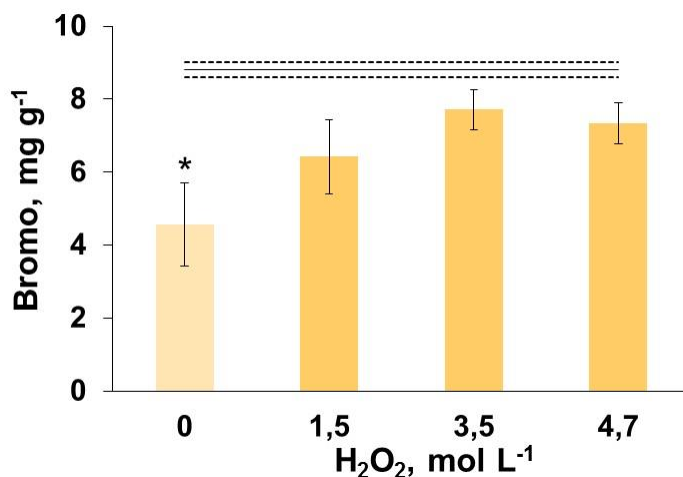
Em relação à determinação de bromo, foi observada interferência na etapa de medida para os digeridos contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo obtidos resultados superestimados (a partir da comparação com os valores obtidos por IC e ICP-MS). Como o equipamento de ICP-OES utilizado permitia a visualização do espectro obtido para as leituras dos padrões e das amostras, a fim de verificar se algum outro elemento estaria influenciando no sinal obtido para bromo, este espectro foi avaliado e pode ser observado na Figura 17. Entretanto, não foi identificada nenhuma interferência no sinal devido a algum outro elemento, com base na biblioteca do equipamento.<sup>61</sup> Desta forma, a interferência observada possivelmente foi devido à presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, provavelmente por efeitos na etapa de nebulização. Outro fator que pode contribuir para o aumento do sinal obtido na determinação de bromo pode ser a

concentração de carbono nos digeridos finais. Interferências deste tipo já foram relatadas para elementos de elevado potencial de ionização em técnicas de plasma. Entretanto, estudos quanto a influência de carbono na determinação de bromo utilizando o equipamento de ICP-OES ainda não foram feitos.



**Figura 17.** Espectros das redondezas da linha de emissão de bromo (154,065 nm) obtidos na etapa de determinação por ICP-OES de digeridos com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde: (—) solução de referência de bromo a  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ , (—) digerido diluído 15 vezes contendo  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (—) digerido diluído 20 vezes contendo  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (—) digerido diluído 20 vezes contendo  $4,7 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A concentração de bromo no digerido diluído é de  $7 \text{ mg L}^{-1}$ .

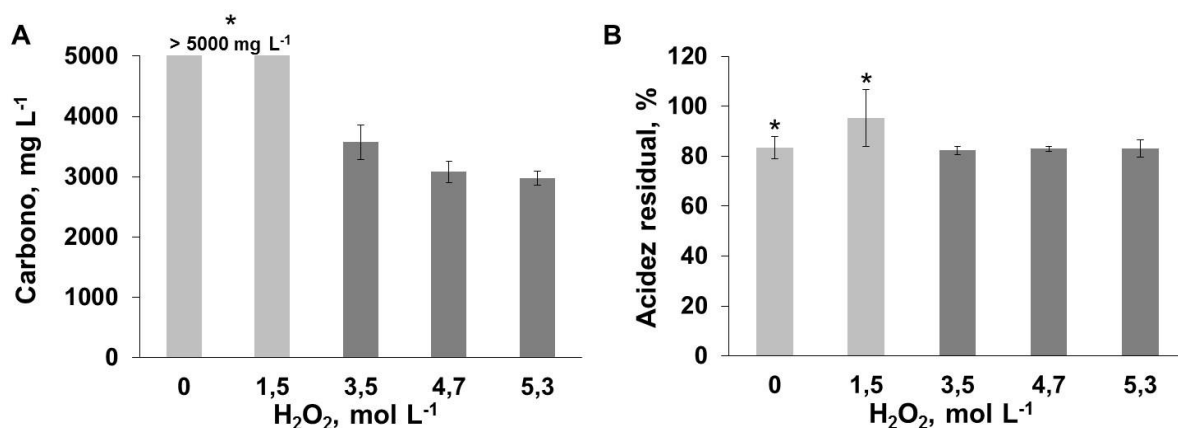
A partir disso, as determinações de bromo foram feitas por ICP-MS e as concentrações obtidas para os digeridos obtidos por MAWD-UV utilizando diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estão demonstrados na Figura 18. Cabe destacar que para a etapa de quantificação, os digeridos foram diluídos, no mínimo, 2500 vezes e, desta forma, não foram observadas interferências na etapa de medida.



**Figura 18.** Concentração de bromo para a decomposição por MAWD-UV utilizando com mistura de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta.

Apesar de a decomposição ter melhorado com o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ainda não foi obtida recuperação quantitativa para bromo. Soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais concentradas não foram utilizadas em função da pressão no sistema de decomposição. Desta forma, a fim de avaliar se o bromo estava sendo perdido em sua forma volátil, devido ao teor ácido (Figura 16) nos digeridos finais, foram feitas decomposições com concentração menor de HNO<sub>3</sub> (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações de 1,5, 3,5, 4,7 ou 5,3 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de carbono e a acidez residual nestas condições podem ser observados na Figura 19.

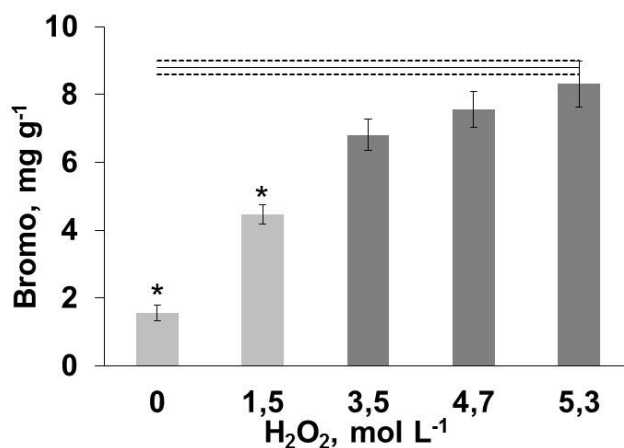




**Figura 19.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para a decomposição por MAWD-UV com mistura de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em diferentes concentrações. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Como era esperado, a decomposição utilizando somente HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> não foi eficiente, resultando em um aspecto mais amarelado do digerido final e resíduo de amostra não decomposta. Contudo, ao ser adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na mistura reacional, foi observado que a decomposição ficou visualmente melhor, com exceção da mistura de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> com 1,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste aspecto é importante observar que quando a solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada, a combinação com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5 mol L<sup>-1</sup> proporcionou decomposição completa. Foi perceptível que a eficiência de decomposição foi melhor quando foi utilizada maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4,7 e 5,3 mol L<sup>-1</sup>), sendo obtidos valores para carbono um pouco mais baixos (3000 mg L<sup>-1</sup>). A acidez residual também foi ligeiramente menor quando foram utilizadas maiores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Após a avaliação da eficiência de decomposição e da acidez residual, foi feita a determinação de bromo por ICP-MS, como mostra a Figura 20.



**Figura 20.** Concentração de bromo para a MAWD-UV com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barras mais claras indicam decomposição incompleta.

Com o uso da mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com HNO<sub>3</sub>, foi possível observar o aumento da concentração de bromo, com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na mistura reacional, sendo que, quando utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup> associado ao HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, o valor obtido para bromo foi concordante com o valor de referência (teste t de *student*). Acerca do uso da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup> nesse caso, foi considerada viável sob o aspecto da pressão desenvolvida no sistema de decomposição, uma vez que a concentração de HNO<sub>3</sub> nessa condição é de apenas 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Cabe destacar ainda que, ao adicionar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5 mol L<sup>-1</sup>, a recuperação de bromo aumentou para cerca de 51%, quando comparada com a recuperação obtida sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional (18% de recuperação). Entretanto, a decomposição foi incompleta em ambos casos.

Adicionalmente, foi feito um experimento utilizando somente solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>, sem HNO<sub>3</sub>, buscando assim a completa eliminação de ácido da decomposição. Como resultado deste experimento, o digerido final apresentou concentração de carbono inferior aos demais (1396 ± 448 mg L<sup>-1</sup>), entretanto, cabe ressaltar que a decomposição foi visualmente incompleta, sobrando resíduo de amostra não decomposta. Além disso, a concentração de bromo obtida por ICP-MS foi de 1,78 ± 0,16 mg g<sup>-1</sup>, sendo bastante inferior do valor de referência.

A partir destes experimentos, foi possível concluir que era necessário um meio ácido, associado a uma maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para que se pudesse obter uma decomposição mais eficiente e, ao mesmo tempo, obter recuperações quantitativas para bromo.

#### 4.3.3.3 Soluções alcalinas

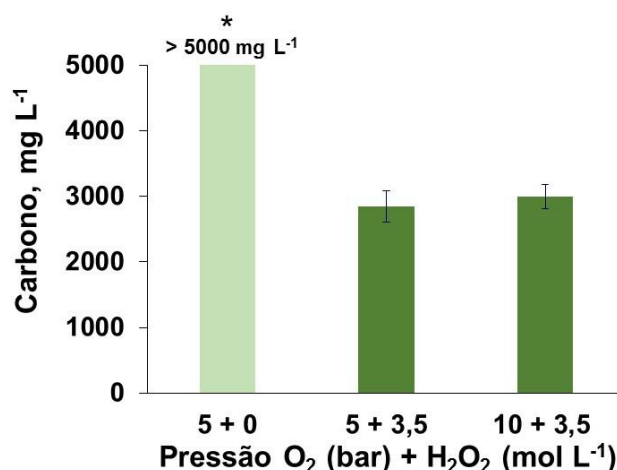
A extração alcalina, assistida ou não por radiação micro-ondas, é convencionalmente utilizada como método de preparo de amostras para a posterior determinação de halogênios.<sup>14,59,60</sup> Soluções aquosas alcalinas, como o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e o hidróxido tetrametilamônio (TMAH) são comumente utilizadas, a fim de lixiviar halogênios presentes na matriz. Contudo, quando os halogênios estão presentes na forma orgânica, a eficiência de extração pode ser prejudicada, uma vez que nem todos os compostos orgânicos são facilmente extraídos.<sup>59</sup> Com base nisso, levando em consideração a forma que o bromo está presente nos WEEE não era esperado que tais soluções fossem efetivas neste estudo.

Para avaliar esta hipótese, foram feitos experimentos utilizando soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ <sup>60</sup> 50 mmol L<sup>-1</sup> e TMAH<sup>60</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o uso das lâmpadas UV e utilizando o mesmo programa de irradiação das decomposições anteriores. A determinação de carbono e de acidez residual não foram feitas nestas avaliações, e a determinação de bromo foi feita por ICP-MS. Cabe destacar ainda que os extratos obtidos resultaram em coloração marrom e com a presença de grande quantidade de resíduo de amostra.

Os resultados obtidos para bromo para as extrações feitas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e TMAH, foram, respectivamente,  $0,86 \pm 0,32 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1,70 \pm 0,20 \text{ mg g}^{-1}$ , bastante inferiores (90% e 80% inferiores, respectivamente) em relação ao valor de referência. Ainda, foi feito um experimento com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5 mol L<sup>-1</sup> junto ao TMAH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o intuito de melhorar a extração de bromo. Para esta avaliação, o valor de bromo encontrado foi de  $3,95 \pm 0,25 \text{ mg g}^{-1}$ . Como não foi observada uma melhora significativa quanto ao valor de bromo, obtendo apenas 20% a mais de recuperação com o uso do  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando comparado com o valor obtido sem o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não foram feitos experimentos adicionais utilizando soluções alcalinas. Cabe salientar ainda que, como o bromo está presente na forma orgânica (compostos de PBB e PBDE), sua lixiviação por soluções aquosas não deve ser favorecida e, desta forma, a decomposição da molécula orgânica para a recuperação completa de bromo torna-se imprescindível.

#### 4.3.4 Influência da quantidade de oxigênio na atmosfera do frasco de decomposição

Além da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alguns trabalhos têm relatado o uso de  $\text{O}_2$  como auxiliar de decomposição,<sup>49,62,63</sup> bem como a associação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{O}_2$ , para melhorar a decomposição, quando o  $\text{HNO}_3$  diluído é utilizado. O uso de  $\text{O}_2$  pode ajudar na regeneração do ácido e assim, é possível utilizar ácidos cada vez mais diluídos na decomposição.<sup>46,56</sup> Para avaliar o efeito da pressurização, bem como a associação da pressurização com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram feitos experimentos utilizando  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 bar de  $\text{O}_2$ , bem como  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com 5 ou 10 bar de  $\text{O}_2$  e  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A concentração de carbono para estes experimentos está apresentada na Figura 21.

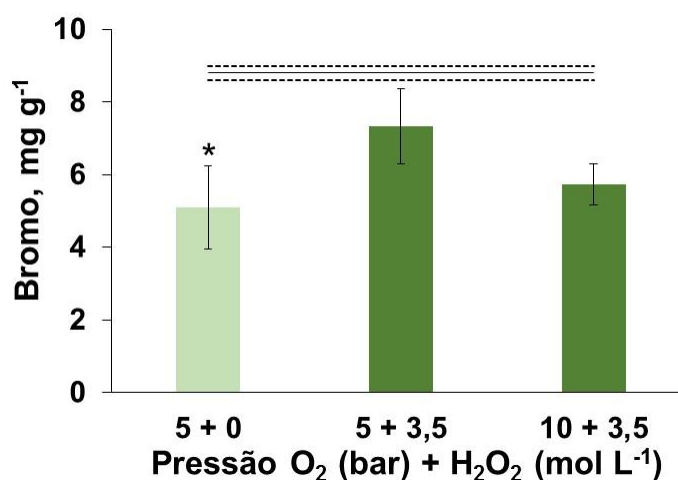


**Figura 21.** Concentração de carbono para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  associado a  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta.

Sob o aspecto visual, a eficiência de decomposição foi melhor quando foi utilizada a pressurização associada ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que, para os dois experimentos feitos empregando  $\text{H}_2\text{O}_2$  com pressões de 5 ou 10 bar de  $\text{O}_2$ , os resultados para carbono não apresentaram diferença (teste t de *student*). Somente foi observada diferença no valor de carbono quando foi comparado o valor obtido utilizando somente a pressurização com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{O}_2$  com os valores obtidos quando

utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2$  associado a  $\text{O}_2$  (teste t de *student*). Cabe destacar ainda que a condição utilizando somente  $\text{HNO}_3$  associado com  $\text{O}_2$  resultou em decomposição incompleta, com resíduo de amostra não decomposta.

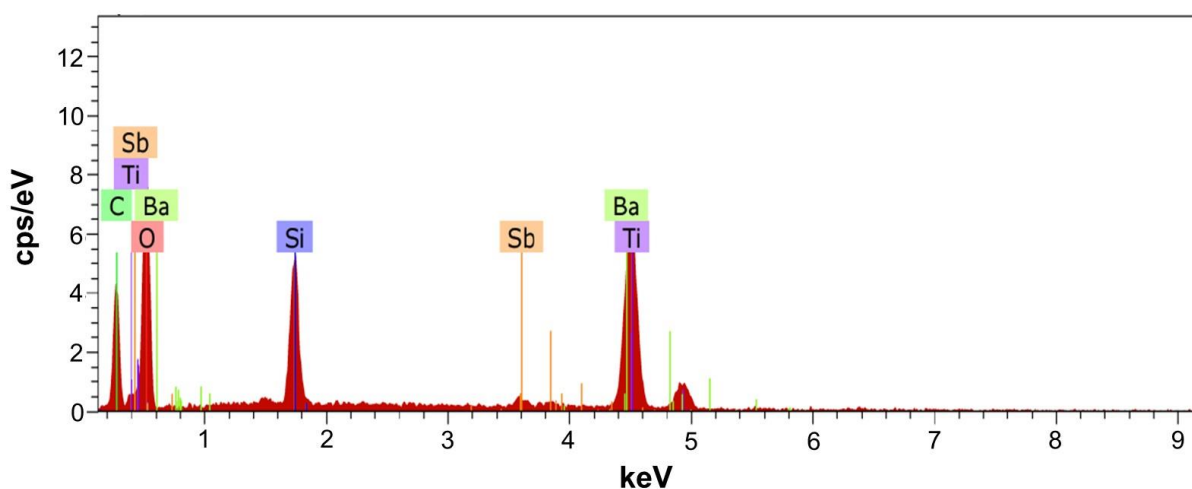
Apesar de a combinação entre  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  possibilitar uma melhora visual na decomposição, ao comparar com os valores obtidos para carbono nos experimentos anteriores (sempre em torno de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), não foi observada diferença. Isto possivelmente decorre do fato de que a presença de resíduo de amostra não decomposta afeta o aspecto visual do digerido e a recuperação do bromo, mas não necessariamente está expressa na concentração de carbono, que, para amostras não digeridas por completo, está sempre subestimado. Adicionalmente, os valores obtidos para a determinação da acidez residual ficaram em torno de 90% ( $0,93 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido). A fim de investigar se foi possível obter a recuperação completa de bromo nestes experimentos, sua determinação foi feita por ICP-MS (Figura 22).



**Figura 22.** Concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  associado a  $\text{O}_2$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta.

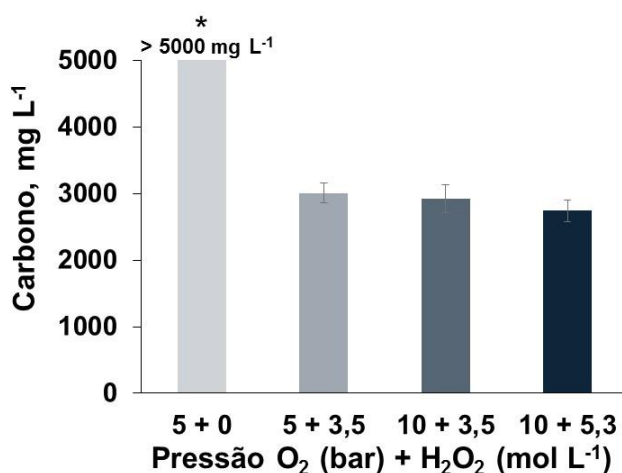
Os valores obtidos para bromo, ao avaliar diferentes pressões de  $\text{O}_2$  não resultaram em valores concordantes com o valor de referência. Para a condição na qual foi utilizado  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e pressão de 5 bar de  $\text{O}_2$  já era esperado um valor menor, uma vez que a amostra não foi totalmente decomposta. A condição com 5 bar de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  resultou em uma decomposição melhor (de acordo com o valor de carbono remanescente em solução) porém, ao comparar o valor

obtido com de referência, ainda não foi obtida recuperação quantitativa. Já para a condição avaliando uma maior pressão de O<sub>2</sub> (10 bar), foram obtidos valores menores para bromo. Possivelmente, por ter-se um meio reacional oxidante (HNO<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), o bromo pode estar sendo perdido por volatilização. Desta forma, a partir da análise por detector de raios-X, bromo não foi detectado no resíduo remanescente da decomposição, conforme pode ser observado no espectro pontual obtido através da análise por raios-X (Figura 23).



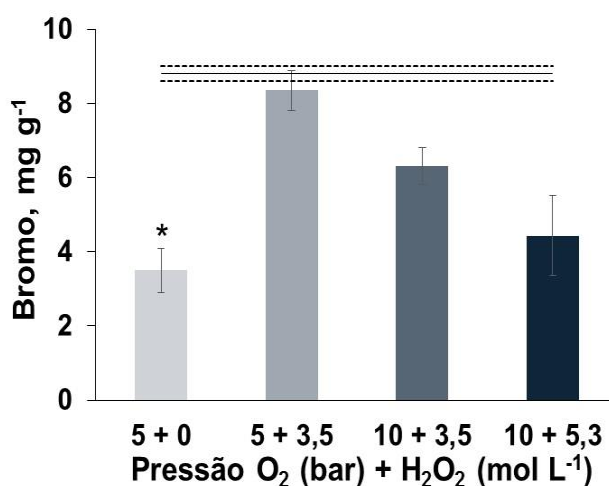
**Figura 23.** Espectro pontual de raios-X do resíduo da decomposição utilizando HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,5 mol L<sup>-1</sup> com 5 bar de O<sub>2</sub>.

Como não foi possível obter resultados concordantes para bromo quando utilizado HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, devido à decomposição incompleta ou possível perda por volatilização, foi avaliada uma menor concentração de HNO<sub>3</sub> (0,5 mol L<sup>-1</sup>), associado com 5 ou 10 bar de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações de 3,5 e 5,3 mol L<sup>-1</sup>. Os digeridos foram avaliados quanto a concentração de carbono em solução, bem como quanto à acidez residual. Os valores obtidos para as determinações de carbono podem ser observados na Figura 24.



**Figura 24.** Concentração de carbono para as decomposições com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pressão de O<sub>2</sub>. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barra mais clara indica a decomposição incompleta da amostra.

Novamente, foi observado que a concentração de carbono remanescente na solução não foi alterada. Ainda para estes experimentos, foi obtida acidez residual em torno de 80% (0,4 mol L<sup>-1</sup> de ácido). Para avaliar se as condições utilizadas influenciaram na recuperação de bromo, este foi determinado por ICP-MS e os valores obtidos estão demonstrados na Figura 25.



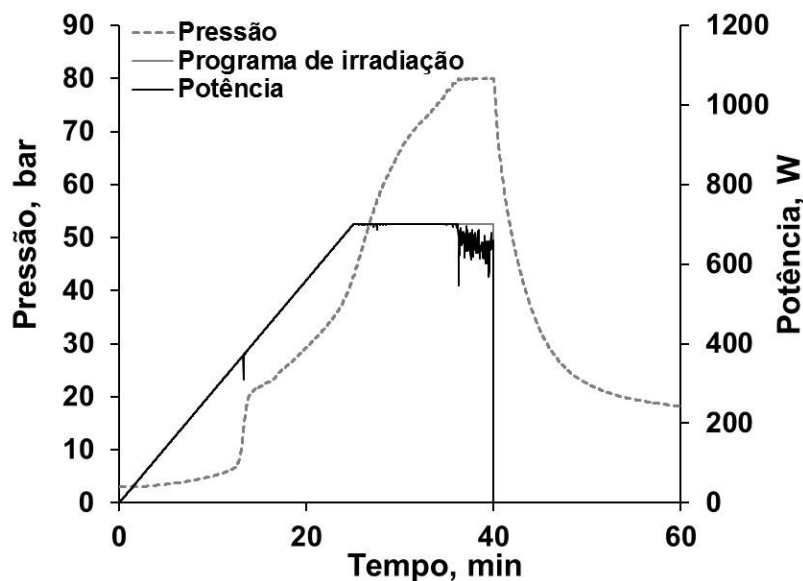
**Figura 25.** Concentração de bromo para as decomposições com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pressão de O<sub>2</sub>. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3). \*Barra mais clara indica decomposição incompleta.

Os resultados obtidos para a determinação de bromo apresentaram diferença (teste t de *student*), quando comparados com o valor de referência, para as condições de pressão e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliadas, com exceção da condição na qual foi utilizado 5 bar de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,5 mol L<sup>-1</sup> associado a HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, cujo valor não apresentou diferença em relação ao valor de referência (teste t de *student*). Adicionalmente, o aspecto do digerido final para a condição de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> associado a 5 bar de O<sub>2</sub> foi característico de decomposição incompleta, restando resíduo na solução, justificando a recuperação incompleta para bromo. Entretanto, para as demais condições avaliadas, os aspectos dos digeridos finais não apresentaram o resíduo sólido característico da decomposição incompleta. Desta forma, as recuperações incompletas para bromo quando O<sub>2</sub> (10 bar) foi utilizado (Figura 25), novamente podem ser atribuídas à perdas por volatilização, o que é concordante com o fato de que não foi detectada a presença de bromo nos resíduos de decomposição (espectros de raios-X).

#### 4.3.5 Avaliação da potência do programa de irradiação

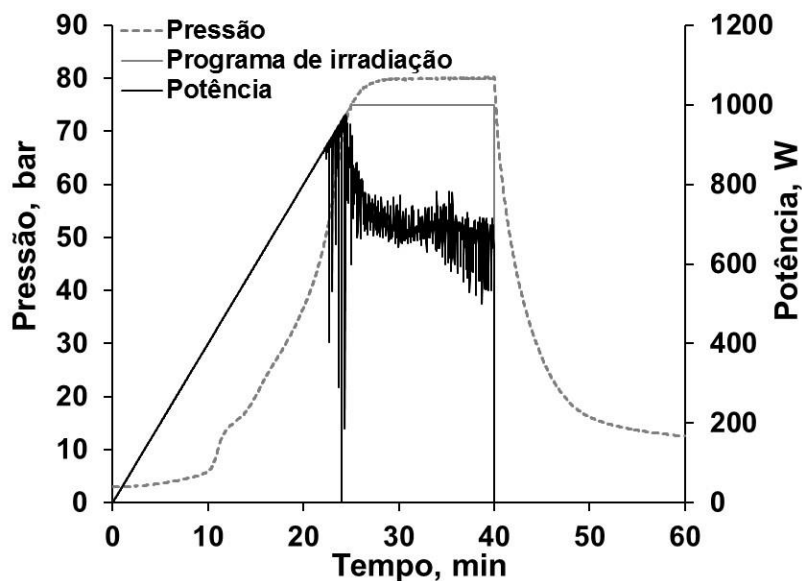
O programa de irradiação utilizado foi adaptado do programa inicialmente utilizado por Pereira *et al.*<sup>10</sup> para a decomposição de polímeros, conforme discutido no item 4.3.1 (*Programa de irradiação*). O perfil do programa de irradiação obtido para a decomposição de 200 mg de teclado com uma mistura de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup> está demonstrado na Figura 26. Foi observado um aumento brusco de pressão, em temperatura próxima a 100 °C, o que pode estar relacionado com a decomposição parcial do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme já observado em outros trabalhos.<sup>64</sup> Cabe destacar ainda que temperaturas maiores que 200 °C durante a decomposição só foram atingidas após cerca de 30 minutos de irradiação.





**Figura 26.** Perfil da pressão e potência desenvolvidos durante o programa de irradiação para o método MAWD-UV. Decomposição de 200 mg de teclado com  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$  (15 mL).

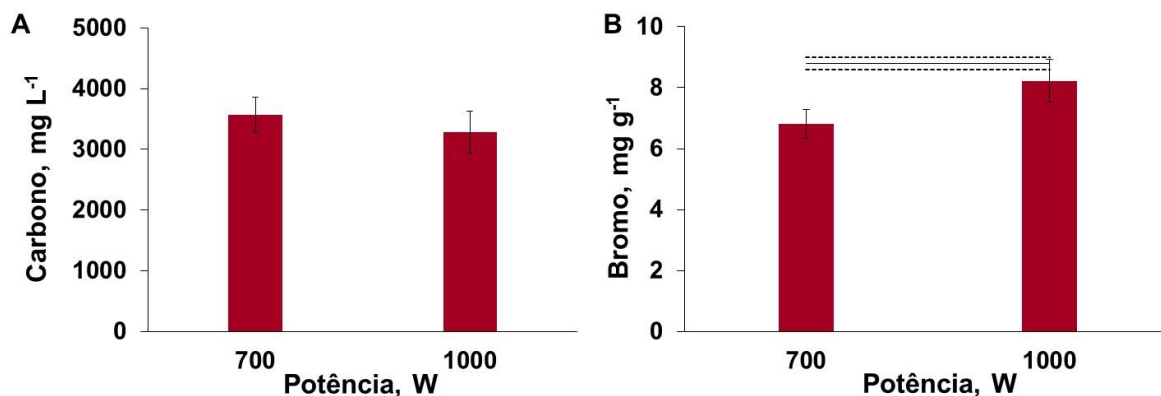
A fim de verificar se com o aumento da potência, haveria algum ganho quanto ao aquecimento da solução ou algum efeito sobre a potência da lâmpada de emissão UV, foi feito um programa de irradiação com potência nominal mais elevada. A potência limite de 700 W utilizada nos experimentos anteriores foi aumentada para 1000 W, mantendo constantes as demais condições. Desta forma, o programa de irradiação consistiu de (i) uma rampa de 25 minutos para atingir 1000 W, permanecendo nesta potência por 15 minutos, seguido de (ii) uma etapa de resfriamento a 0 W, por 20 minutos. Cabe ressaltar que para fins de comparação, as condições de massa de amostra e solução de decomposição foram mantidas constantes. Para evitar a combinação de potência elevada em conjunto com a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais concentrada (5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ ), optou-se fazer este estudo com a solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , combinada a  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , buscando avaliar, paralelamente, se o aumento da potência melhoraria a recuperação de bromo. O perfil do programa de irradiação obtido para este experimento pode ser observado na Figura 27.



**Figura 27.** Perfil da pressão e potência desenvolvidos durante o programa de irradiação com potência de 1000 W para o método MAWD-UV. Decomposição de 200 mg de teclado com  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (15 mL).

Foi observado que, aos 24 minutos de aquecimento, a radiação foi interrompida (Figura 27) devido ao aumento de pressão, que ultrapassou a taxa permitida ( $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ ). Entretanto, este aumento de pressão foi discreto ( $0,81 \text{ bar s}^{-1}$ ), e desta forma, a interrupção do programa foi rápida. Cabe destacar ainda que neste momento, a pressão estava próxima a 70 bar e a temperatura estava próxima de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os digeridos obtidos com as duas potências distintas foram avaliados quanto a concentração de carbono e a acidez residual, bem como quanto a concentração de bromo (Figura 28).

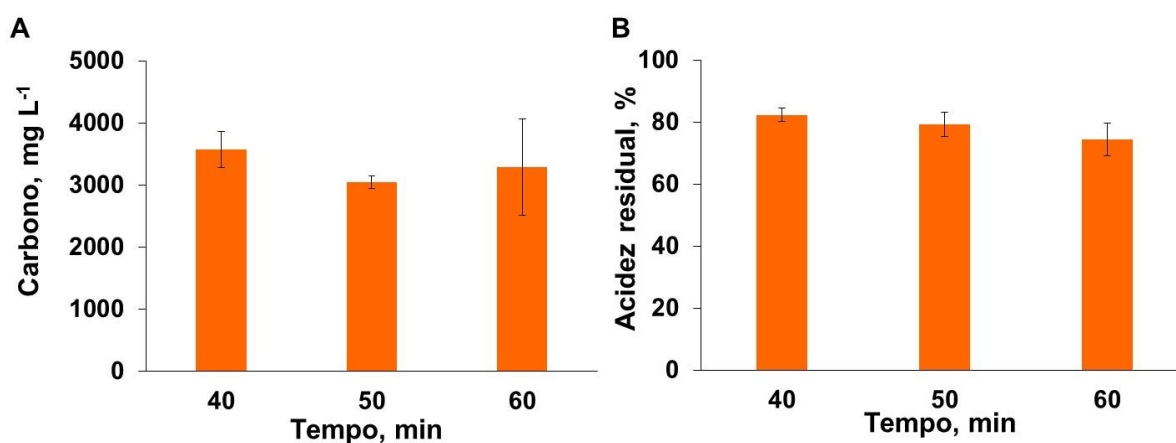


**Figura 28.** (A) Concentração de carbono e (B) concentração de bromo para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando diferentes potências de irradiação. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ).

Com base na quantidade de carbono remanescente na solução (cerca de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), foi possível concluir que a eficiência de decomposição foi semelhante para os dois procedimentos. Quanto a acidez, ambos os procedimentos resultaram em digeridos com cerca de 80% de acidez residual. Ao ser avaliada a recuperação de bromo, foi possível observar que, com o aumento da potência, o valor obtido não apresentou diferença estatística (teste t de *student*) em relação ao valor de referência. O fato de terem sido obtidas recuperações quantitativas quando a potência maior foi utilizada pode ser justificado pelo aumento de temperatura obtida no decorrer do programa de irradiação, que pode ter melhorado a decomposição da molécula halogenada. Foi observado que, com o uso de uma potência maior, temperaturas maiores que  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  foram atingidas em menores tempo de irradiação, e com isso, as soluções permaneceram em temperaturas elevadas por mais tempo. Por outro lado, considerando que a emissão UV pela lâmpada é influenciada pela emissão de radiação micro-ondas, quando esta última for interrompida ou oscilar, a emissão UV também poderá ser interrompida ou oscilar na mesma proporção que a oscilação da radiação micro-ondas. Logo, a melhora quanto a recuperação de bromo possivelmente se deu pela temperatura mais elevada no meio reacional, mesmo tendo havido interrupções de potência que podem levar à interrupção na emissão da lâmpada UV. Ainda assim, mesmo com potência mais elevada, o que acarretou temperaturas mais altas, a recuperação quantitativa de bromo foi observada, sem perdas.

### 4.3.6 Avaliação do tempo de irradiação

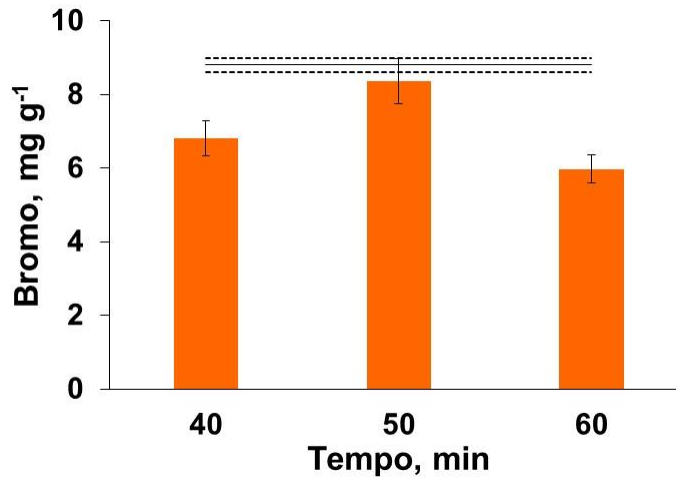
Visto que a temperatura influenciava na decomposição do teclado e possivelmente na recuperação dos analitos, foi avaliado se o tempo de permanência também poderia influenciar. Para isto, foram feitos experimentos com tempos de permanência de 15, 25 e 35 minutos, após ser atingida a potência máxima estipulada no programa de irradiação. Cabe ressaltar que a rampa de aquecimento e a potência permaneceram inalteradas (rampa de 25 minutos até 700 W), sendo alterados apenas os tempos de permanência após esta rampa, perfazendo um tempo total de aquecimento de 40, 50 e 60 minutos, respectivamente (sem considerar o tempo da etapa de resfriamento). A mistura ácida utilizada para esta avaliação foi  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Cabe esclarecer que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  selecionada para este estudo ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi inferior à que havia resultado em valores concordantes com o valor de referência nos experimentos anteriores ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) para que neste estudo não houvesse interrupção da radiação, já que seriam utilizados tempos mais longos. Após as decomposições, os digeridos foram quantificados quanto à quantidade de carbono e a acidez residual, conforme demonstrado na Figura 29.



**Figura 29.** (A) Concentração de carbono e (B) acidez residual para as decomposições com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão ( $n = 3$ ).

Ao comparar a concentração de carbono remanescente na solução, foi observado um leve decréscimo quando utilizados tempos de aquecimento mais longos que os utilizados para os experimentos anteriores, sendo este reduzido em

cerca de 500 mg L<sup>-1</sup>. Em relação à acidez residual, foi verificado também que esta praticamente não foi alterada nestas avaliações, permanecendo em torno de 80%. A determinação de bromo também foi feita e os valores obtidos podem ser observados na Figura 30.



**Figura 30.** Concentração de bromo para as decomposições com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,5 mol L<sup>-1</sup>. As barras representam a média e seu respectivo desvio padrão (n = 3).

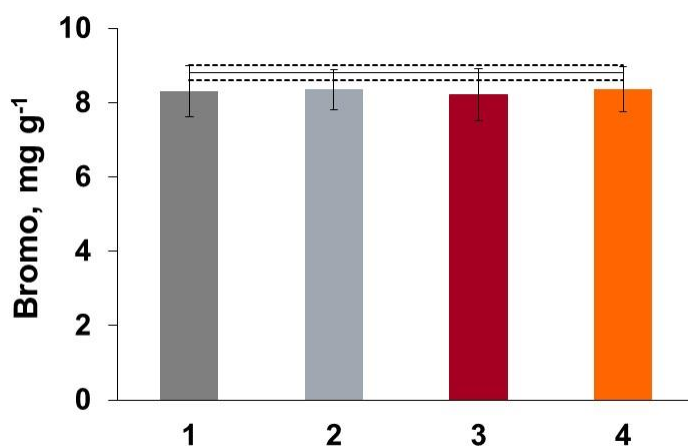
Os perfis de potência e pressão obtidos para todos os programas de irradiação foram parecidos, sendo que nestes, temperaturas próximas a 200 °C e pressões de, aproximadamente, 70 bar, foram atingidas em torno de 35 minutos de aquecimento. Cabe destacar ainda que, para os programas utilizando 50 e 60 minutos de aquecimento, a potência de irradiação começou a ser interrompida em tempos próximos de 40 minutos de irradiação.

Como pode ser verificado na Figura 30, ao utilizar o programa de irradiação com tempo total de aquecimento de 40 minutos ou 60 minutos, foram observados resultados inferiores para bromo, em relação ao valor de referência. Em contrapartida, ao aumentar 10 minutos no tempo de permanência (tempo total de 50 minutos) em relação ao tempo utilizado nos experimentos anteriores (40 minutos), foi observado que o valor obtido para bromo não apresentou diferença em relação ao valor de referência. Porém, para tempos de aquecimento mais longos, possivelmente devido ao maior tempo em que a amostra ficou submetida a altas temperaturas, pode ter havido conversão do bromo a uma forma mais volátil (ex. Br<sub>2</sub>), e com isso, no momento da despressurização dos frascos, o mesmo pode

ter sido perdido, o que justifica os resultados menores obtidos.

#### 4.4 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DO MÉTODO MAWD-UV PARA DETERMINAÇÃO DE BROMO

A partir das avaliações feitas visando a eficiência de decomposição adequada e com menor concentração de ácidos, possibilitando a recuperação quantitativa de bromo, foram consideradas adequadas as condições demonstradas na Figura 31.



**Figura 31.** Condições otimizadas para a recuperação de bromo, onde: 1 - mistura de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ ; 2 - mistura de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e 5 bar de  $\text{O}_2$ ; 3 - mistura de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , com potência de 1000 W; 4 - mistura de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , com tempo total de programa de irradiação de 50 minutos.

Em busca de uma condição que também permita a determinação dos metais exigidos pela legislação, fez-se uma avaliação de misturas dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , conforme discussão a seguir.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA MAWD-UV PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BROMO E METAIS

Conforme discutido no item 4.3.2 (*Eficiência de decomposição com o uso da lâmpada UV*), foi avaliada a eficiência de decomposição utilizando misturas de  $\text{HNO}_3$

e HCl, necessárias para a determinação de alguns metais, particularmente Cr, Hg e Sb.<sup>5</sup> A mistura inicial ( $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) representa a mistura proposta em um trabalho prévio da literatura<sup>5</sup> utilizado como referência (5 mL  $\text{HNO}_3$  + 1 mL de HCl). Assim, foram feitas diluições dessa mistura para avaliar o uso de soluções mais diluídas, de modo a evitar perdas de bromo, sem prejudicar a recuperação dos metais. Os resultados obtidos utilizando a MAWD-UV para decomposição com diferentes composições da mistura  $\text{HNO}_3$  e HCl podem ser observados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\*, após MAWD-UV utilizando misturas de  $\text{HNO}_3$  e HCl, em diferentes concentrações (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Analitos	$\text{HNO}_3$ + HCl, mol $\text{L}^{-1}$				Valor de referência
	0,6 + 0,1	1,2 + 0,2	3 + 0,5	6 + 1	
Br, mg $\text{g}^{-1}$	1,77 $\pm$ 0,45	4,87 $\pm$ 2,16	3,52 $\pm$ 2,46	2,44 $\pm$ 0,19	8,8 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	9,91 $\pm$ 1,74	14,6 $\pm$ 1,3	15,4 $\pm$ 1,2	16,0 $\pm$ 0,9	15,8 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,82 $\pm$ 0,17	4,08 $\pm$ 0,48	4,41 $\pm$ 0,31	1,88 $\pm$ 0,32	9 $\pm$ 1 <sup>a</sup>
Hg, ng $\text{g}^{-1}$ *	52,5 $\pm$ 5,8	63,7 $\pm$ 3,0	62,8 $\pm$ 4,9	61,5 $\pm$ 3,8	65,9 $\pm$ 4,5 <sup>b</sup>
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	13,6 $\pm$ 1,1	21,1 $\pm$ 0,9	24,6 $\pm$ 1,2	27,1 $\pm$ 1,6	27,3 $\pm$ 2,6 <sup>b</sup>
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,12 $\pm$ 0,18	2,76 $\pm$ 0,25	3,15 $\pm$ 0,50	3,75 $\pm$ 0,31	3,27 $\pm$ 0,09 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Resultados obtidos por NAA, <sup>b</sup> Resultados obtidos por MAWD.

\* Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS.

Nenhuma das misturas utilizadas resultou em valores concordantes com o valor de referência para Br e Cr (ANOVA). Já, ao comparar os resultados obtidos para Cd, Hg, Pb e Sb, estes não foram diferentes dos valores de referência (ANOVA), quando utilizadas misturas de ácidos  $\text{HNO}_3$  e HCl de concentração mais elevada (3 + 0,5 e 6 + 1). Quando foi avaliada a condição da mistura contendo  $\text{HNO}_3$  1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , não foi observada diferença em relação ao valor de referência para mercúrio (teste t de *student*). Cabe destacar que este elemento está em concentrações bem menores que os demais (na faixa de ng  $\text{g}^{-1}$ ), além disso, este pode estar presente na forma inorgânica nestes polímeros, o que pode facilitar sua solubilização em soluções mais diluídas. Para a condição de  $\text{HNO}_3$  0,6 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , conforme mencionado no item 4.3.2, a decomposição foi incompleta, logo, era esperado que os valores obtidos para os analitos fossem discordantes dos

valores de referência (teste t de *student*).

A fim de encontrar uma condição de mistura de HNO<sub>3</sub> e HCl adequada para bromo e metais, foram feitos experimentos com as misturas mais diluídas de HNO<sub>3</sub> e HCl, combinadas a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para o sistema MAWD-UV. Inicialmente, foram avaliadas as misturas contendo 0,6 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl, sendo adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>. Ainda, uma mistura mais rica em HCl, composta de HNO<sub>3</sub> 1,2 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>, também foi avaliada. Após as decomposições, foram feitas as determinações de bromo (ICP-MS) e metais (ICP-OES), e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\*, respectivamente após MAWD-UV utilizando misturas de HNO<sub>3</sub> e HCl em diferentes concentrações com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup> (valores expressos como média ± desvio padrão, n = 3).

Analitos	HNO <sub>3</sub> + HCl, mol L <sup>-1</sup>			Valor de referência
	0,6 + 0,1	0,6 + 0,1 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,2 + 0,6 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Br, mg g <sup>-1</sup>	1,77 ± 0,45	8,22 ± 0,95	8,35 ± 3,60	8,8 ± 0,2 <sup>a</sup>
Cd, µg g <sup>-1</sup>	9,91 ± 1,74	15,8 ± 0,8	15,8 ± 1,3	15,8 ± 0,3 <sup>b</sup>
Cr, µg g <sup>-1</sup>	1,82 ± 0,17	3,82 ± 0,31	5,79 ± 0,44	9 ± 1 <sup>a</sup>
Hg, ng g <sup>-1*</sup>	52,5 ± 5,8	52,6 ± 3,2	63,1 ± 5,1	65,9 ± 4,5 <sup>b</sup>
Pb, µg g <sup>-1</sup>	13,6 ± 1,1	18,7 ± 1,26	29,4 ± 2,4	27,3 ± 2,6 <sup>b</sup>
Sb, µg g <sup>-1</sup>	1,12 ± 0,18	0,958 ± 0,164	3,33 ± 0,29	3,27 ± 0,09 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Resultados obtidos por NAA, <sup>b</sup> Resultados obtidos por MAWD.

\* Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS.

Em relação à recuperação de bromo, os resultados obtidos não apresentaram diferença em comparação com o valor de referência (ANOVA), quando utilizado as misturas de ácidos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ademais, quando utilizada a mistura de HNO<sub>3</sub> 1,2 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>, não foi observada diferença no resultado. Porém, cabe salientar o desvio padrão elevado para esta condição, o qual pode estar relacionado a possível perda de bromo, uma vez que o teor ácido do meio reacional era maior (1,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido) para esta mistura de ácidos.

Em relação aos resultados obtidos para cádmio, não houve diferença (ANOVA) em relação ao valor de referência. Já, para cromo, nenhuma das misturas



avaliadas resultou em valores concordantes com o valor de referência (ANOVA). Para Hg, Pb e Sb os resultados obtidos somente foram concordantes com os valores de referência para a decomposição feita utilizando  $\text{HNO}_3$  1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$  0,6 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ , o que demonstra a necessidade de maior quantidade de  $\text{HCl}$  para esses elementos.

A partir dos resultados obtidos na avaliação da composição da mistura reacional para a recuperação completa dos analitos, foi observada que a melhor condição obtida até o momento, foi com uso da solução contendo maior proporção de  $\text{HCl}$ , associada ao uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entretanto, apesar desta condição ter proporcionado melhores resultados para os metais, um RSD de quase 50% foi obtido para bromo.

Desta forma, foram avaliadas outras misturas, bem como a remoção do  $\text{HNO}_3$  do meio reacional, a fim de proporcionar um meio menos ácido, buscando evitar a perda de bromo. Assim, partindo da condição que resultava em valores concordantes para bromo ( $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ , discutido no item 4.4), foram avaliadas as misturas de  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{HCl}$  0,5 ou  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ , bem como a associação de  $\text{HCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os resultados obtidos para bromo e metais nestes experimentos estão demonstrados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\* após decomposição utilizando misturas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,3 mol  $\text{L}^{-1}$  (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Analitos	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ , mol $\text{L}^{-1}$			Valor de referência
	0 + 0,5	0,5 + 0,5	0,5 + 1	
Br, mg $\text{g}^{-1}$	1,72 $\pm$ 0,19	8,82 $\pm$ 0,67	5,76 $\pm$ 0,04	8,8 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	8,16 $\pm$ 0,31	16,0 $\pm$ 1,0	10,9 $\pm$ 0,1	15,8 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	3,32 $\pm$ 0,37	6,30 $\pm$ 0,70	5,45 $\pm$ 0,33	9 $\pm$ 1 <sup>a</sup>
Hg, ng $\text{g}^{-1}$ *	62,0 $\pm$ 3,0	66,2 $\pm$ 2,6	50,7 $\pm$ 4,3	65,9 $\pm$ 4,5 <sup>b</sup>
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	11,5 $\pm$ 0,8	24,9 $\pm$ 1,4	21,4 $\pm$ 1,1	27,3 $\pm$ 2,6 <sup>b</sup>
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,17 $\pm$ 0,07	2,99 $\pm$ 0,24	3,10 $\pm$ 0,32	3,27 $\pm$ 0,09 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Resultados obtidos por NAA, <sup>b</sup> Resultados obtidos por MAWD.

\* Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS.

Quando avaliada a condição contendo somente HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os resultados obtidos para todos os analitos (com exceção de mercúrio) foram diferentes dos valores de referência (teste t de *student*). Cabe destacar que, para esta mistura reacional, a decomposição foi incompleta, restando resíduo de amostra não decomposta no digerido final e, desta forma, era esperada a recuperação incompleta para os elementos avaliados. Para todas as condições de misturas ácidas utilizadas, os resultados para cromo foram diferentes quando comparados com o valor de referência (ANOVA). Os resultados obtidos para Br, Cd, Hg, Pb e Sb não apresentaram diferenças quando comparados aos valores de referência (ANOVA) para a condição de mistura de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, associada a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para a mistura de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + HCl 1 mol L<sup>-1</sup> associada a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram obtidos resultados que apresentaram diferenças em relação aos valores de referência (ANOVA), exceto para antimônio.

Com base nos resultados obtidos para a avaliação da composição da mistura reacional, foi considerada como a condição adequada para a recuperação completa de bromo e metais, a mistura contendo HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que, ao utilizar esta mistura de ácidos junto ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi possível obter resultados satisfatórios para todos os analitos (com exceção de cromo). A respeito de cromo, este pode estar presente em uma forma mais refratária na amostra e somente métodos de preparo que possibilitem condições mais extremas de temperatura podem viabilizar a solubilização completa deste elemento.

## 4.6 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

### 4.6.1 Ensaios de recuperação

Após o ajuste dos parâmetros para o método de decomposição por MAWD-UV buscando a determinação de bromo e metais, um ensaio de recuperação foi feito a fim de avaliar a exatidão do método proposto. Para o ensaio de recuperação, foram adicionadas diferentes concentrações dos elementos, sobre a amostra, logo após esta ser inserida no frasco de decomposição. A solução de decomposição foi HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,3 mol L<sup>-1</sup>. O tempo total de programa foi de 40 minutos e a potência limite foi de 700 W. Os resultados

obtidos para este ensaio estão demonstrados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\*, para o ensaio de recuperação nas condições otimizadas para o método MAWD-UV (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

<b>Analito</b>	<b>MAWD-UV</b>	<b>Quantidade adicionada</b>	<b>MAWD-UV (com adição de padrão)</b>
Br, mg g <sup>-1</sup>	8,82 $\pm$ 0,67	10	20,2 $\pm$ 1,5
Cd, $\mu$ g g <sup>-1</sup>	18,0 $\pm$ 1,0	12,5	29,7 $\pm$ 1,9
Cr, $\mu$ g g <sup>-1</sup>	6,30 $\pm$ 0,70	10	18,9 $\pm$ 1,6
Hg, ng g <sup>-1*</sup>	66,2 $\pm$ 2,6	62,5	156 $\pm$ 17
Pb, $\mu$ g g <sup>-1</sup>	24,9 $\pm$ 0,4	25	56,6 $\pm$ 5,3
Sb, mg g <sup>-1</sup>	2,99 $\pm$ 0,24	3	5,31 $\pm$ 0,23

\* Determinação de Hg por FI-CVG-ICP-MS.

Conforme apresentado na Tabela 13, recuperações satisfatórias foram obtidas para todos os analitos, o que demonstra que tais condições são adequadas para a recuperação, tanto de bromo quanto de metais.

#### 4.6.2 Decomposição de material de referência certificado

A avaliação da exatidão também foi feita por comparação dos resultados obtidos para decomposição dos CRMs de polietileno de baixa densidade (EC680k e EC681k) nas condições otimizadas para o método MAWD-UV. Os resultados obtidos para a decomposição dos CRMs estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\* em CRMs de polietileno de baixa densidade (EC680k e EC681k) após decomposição empregando a MAWD-UV (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Analito	CRM EC680k		CRM EC681k	
	Valor obtido	Valor certificado	Valor obtido	Valor certificado
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	97,1 $\pm$ 8,2**	96 $\pm$ 4	725 $\pm$ 71**	770 $\pm$ 40
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	18,3 $\pm$ 0,5	19,6 $\pm$ 1,4	132 $\pm$ 9	137 $\pm$ 4
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	4,14 $\pm$ 0,27	20,2 $\pm$ 1,1	24,5 $\pm$ 6,1	100 $\pm$ 5
Hg, $\mu\text{g g}^{-1}$ *	4,63 $\pm$ 0,22	4,64 $\pm$ 0,20	23,3 $\pm$ 0,6	23,7 $\pm$ 0,8
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	12,5 $\pm$ 0,9	13,6 $\pm$ 0,5	91,2 $\pm$ 6,1	98 $\pm$ 6
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	9,59 $\pm$ 0,19	10,1 $\pm$ 1,6	97,4 $\pm$ 8,0	99 $\pm$ 6

\* FI-CVG-ICP-MS para determinação de Hg.

\*\* Decomposição feita com 80 min de resfriamento.

Com base nos resultados obtidos após a determinação de bromo e metais, foi observado que os valores não apresentaram diferença (teste t de *student*) em relação aos valores certificados para todos os analitos avaliados, com exceção de cromo.

Inicialmente, na determinação dos digeridos obtidos utilizando as condições otimizadas, para ambos os CRMs, foram obtidos valores inferiores aos valores de referência para bromo. A temperatura dos frascos, no final da etapa de resfriamento ficava próxima de 50 °C e, devido a equilíbrios de solução e fase vapor em sistemas fechados, o analito poderia estar em maior proporção na fase de vapor, sendo perdido na etapa de despressurização. Cabe enfatizar que a decomposição dos CRMs foi visualmente completa, sem a identificação de resíduo. A fim de avaliar se a temperatura após a etapa de resfriamento, estaria influenciando na solubilização de bromo, foi feito um experimento mantendo um maior tempo de resfriamento (80 minutos). A partir deste experimento, não foi observada diferença em relação aos valores certificados (*teste t de student*), para os dois CRMs. Apesar se serem obtidos valores concordantes para bromo com o aumento do tempo de resfriamento, experimentos adicionais devem ser feitos, a fim de verificar a influência desta etapa do procedimento e o tempo mínimo necessário para evitar perdas. Sob este aspecto, cabe ressaltar que não houve perda para as amostras, mesmo com tempo de espera de 20 minutos.

### 4.6.3 Figuras de mérito

Após a otimização das condições do método de MAWD-UV, foi feita uma avaliação dos parâmetros pertinentes a este método com aqueles dos métodos de decomposição, conforme apresentado na Tabela 15. Dentre os métodos empregados neste trabalho, a MAWD e a MIC foram utilizadas como métodos de referência e, desta forma, não foram avaliados outros parâmetros, como solução de decomposição e programa de irradiação. Ademais, para a decomposição por MIC, foram empregados dois métodos descritos na literatura, sendo um deles utilizado para a determinação de bromo e o outro para a determinação de metais. Para os cálculos dos limites de quantificação (LOQ), expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram feitas 10 leituras dos brancos, sendo o desvio padrão obtido por estas leituras multiplicado por 10, adicionando o valor da média das concentrações dos brancos e levando em consideração a massa de amostra utilizada no procedimento de decomposição (200 mg), bem como o volume de aferição (25 mL). Os LOQs para Br, Cd, Cr, Pb e Sb foram obtidos por ICP-MS e o LOQ para Hg foi obtido por FI-CVG-ICP-MS. Para os métodos de referência, os valores são os apresentados nos trabalhos originais.

**Tabela 15.** Resumo dos parâmetros dos métodos de decomposição para WEEE: MAWD, MIC e MAWD-UV.

Parâmetro	Método de decomposição		
	MAWD	MIC	MAWD-UV
Massa de amostra	250 mg	400 mg	200 mg
Reagentes	5 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup> 1 mL de HCl 12 mol L <sup>-1</sup>	<i>Br.</i> 6 mL de NH <sub>4</sub> OH 50 mmol L <sup>-1</sup> <i>Metais:</i> 5 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup> + 1 mL de HCl 12 mol L <sup>-1</sup> + 400 mg de NH <sub>4</sub> Cl	0,520 mL de HNO <sub>3</sub> 14,4 mol L <sup>-1</sup> 0,625 mL de HCl 12 mol L <sup>-1</sup> 4,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%
Tempo total do procedimento	65 min	25 min	60 min
Número de replicatas por ciclo de decomposição	8	8	8
LOQ, µg g <sup>-1</sup>			
Br <sup>a</sup>	nd	1,1 <sup>a</sup>	4,5 <sup>b</sup>
Cd <sup>b</sup>	0,015	0,010	0,010
Cr <sup>b</sup>	0,150	0,090	2,0
Hg <sup>c</sup>	0,018	0,011	0,014
Pb <sup>b</sup>	0,020	0,018	0,070
Sb <sup>b</sup>	3,6	3,1	0,8

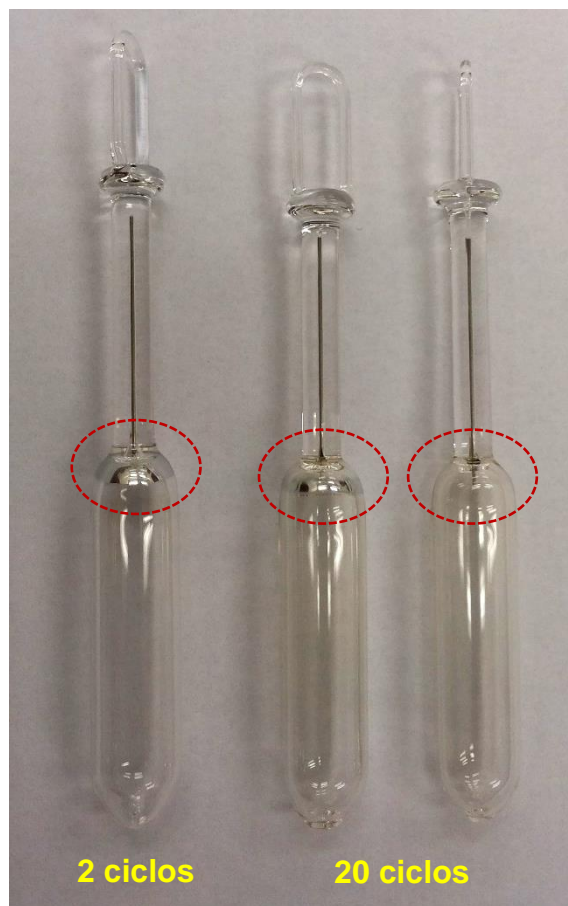
nd: não determinado; <sup>a</sup> Resultado obtido por IC; <sup>b</sup> Resultado obtido por ICP-MS e <sup>c</sup> Resultado obtido por FI-CVG-ICP-MS.

Com base nos LOQs, o método de MAWD-UV forneceu valores de mesma ordem de grandeza, quando comparados com os obtidos pelos outros métodos. Entretanto, a massa de amostra utilizada para o desenvolvimento do método foi menor do que a massa utilizada para os outros métodos, o que explica os LOQs ligeiramente maiores para a MAWD-UV. Cabe destacar que a influência da massa de amostra não foi avaliada na decomposição por MAWD-UV, já que as concentrações dos analitos são relativamente elevadas, assim como os níveis exigidos pela legislação não são tão baixos.

Em relação a avaliação da solução de decomposição, a MAWD-UV possibilita o uso de soluções ácidas bem diluídas (em torno de 24 vezes mais diluída) em relação aos outros métodos. Considerando as particularidades dos elementos avaliados, a principal vantagem obtida pelo método de MAWD-UV é a possibilidade de utilizar um único método de preparo para determinação de bromo e metais (sendo separadas alíquotas para cada determinação, devido à diferença do meio da curva de calibração na etapa de medida). Ao contrário para os demais métodos, são necessários procedimentos distintos de preparo de amostra para bromo e para metais (no caso da MIC) ou é inviabilizada a determinação de bromo (MAWD) em função das perdas devido ao uso do ácido concentrado.

Além disso, em relação à quantificação de cromo, nenhum método de preparo de amostra utilizado viabilizou sua recuperação quantitativa, provavelmente devido a forma que este elemento se apresenta nas amostras. Apesar disso, ao relacionar os resultados obtidos para os três métodos, os valores sempre foram semelhantes para este elemento, de modo que não se tem aí uma limitação apenas da MAWD-UV.

Ao ser utilizado o método de MAWD-UV, uma atenção maior deve ser dada às lâmpadas de emissão UV. Depois de serem submetidas a vários ciclos de decomposição, foi observado perda de eficiência, resultando em replicatas visivelmente diferentes e com valores discrepantes. Isto deve estar associado à vida útil das lâmpadas de emissão UV. Na Figura 32 é possível observar o aspecto do bulbo da lâmpada no início do estudo e após 20 ciclos de decomposição.



**Figura 32.** Comparação do aspecto das lâmpadas de emissão UV, com diferentes tempos de uso.

Com a formação de cádmio no estado de vapor, este fica disperso no bulbo da lâmpada e, desta forma, a eficiência de irradiação UV pode ser comprometida, uma vez que o processo de ionização do metal pode ser prejudicado por este estar distante do filamento onde ocorre a descarga elétrica e com isso, prejudicar a decomposição. Apesar deste aspecto ter sido observado, é importante salientar que é preciso avaliar o tempo de vida das lâmpadas de maneira sistemática e para um conjunto de lâmpadas mais representativo, para que se possa concluir algo mais decisivo neste aspecto.

#### **4.6.4 Aplicação do método MAWD-UV para outras amostras de WEEE**

Após verificar a exatidão do método, outras amostras de WEEE foram



decompostas na condição otimizada. Os resultados obtidos após determinações por ICP-MS podem ser observados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Resultados obtidos para bromo e metais por ICP-MS\* para amostras de WEEE decompostas por MAWD-UV (valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

<b>Analito</b>	<b>Mouse óptico</b>	<b>Controle remoto de ar condicionado</b>	<b>Telefone celular</b>
Br, $\mu\text{g g}^{-1}$	16,0 $\pm$ 1,2	15,4 $\pm$ 1,9	65,1 $\pm$ 2,5
Cd, $\text{ng g}^{-1}$	26,6 $\pm$ 3,1	< 10	46,2 $\pm$ 3,5
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Hg, $\text{ng g}^{-1*}$	<14	< 14	29,7 $\pm$ 2,2
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,128 $\pm$ 0,014	0,335 $\pm$ 0,020	0,638 $\pm$ 0,042
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 0,8	< 0,8	3,65 $\pm$ 0,33

\*FI-CVG-ICP-MS para determinação de Hg.

Como pode ser visto na Tabela 16, os resultados obtidos para outras amostras de WEEE foram bem diferentes dos obtidos para a amostra de teclado. A decomposição foi completa em todos os casos e o teor de carbono dos digeridos foi similar, mesmo que se tenha observado que as amostras são constituídas de polímeros distintos (Anexo 1). De um modo geral, os valores obtidos para todas as amostras ficaram baixos, quando comparados com os valores obtidos para o teclado. Além disso, todas as amostras resultaram em valores bem menores que os limites estipulados pela Diretiva 2011/65/EU.



## 5 CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível desenvolver um método de decomposição, associando a radiação ultravioleta à radiação micro-ondas para amostras poliméricas obtidas de WEEE, para a posterior determinação de Br, Cd, Cr, Pb e Sb por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS, em um mesmo digérito. O método de MAWD-UV, com o uso de soluções ácidas diluídas, resultou em melhores eficiências de decomposição em relação ao teor de carbono remanescente em solução e à acidez residual em comparação com o método de MAWD.

A MAWD-UV proporcionou a decomposição de WEEE utilizando 15 mL de uma mistura de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,3 \text{ mol L}^{-1}$ , empregando um programa de irradiação com tempo total de 60 minutos. Os resultados obtidos após a decomposição dos WEEE por MAWD-UV e determinação de Br, Cd, Pb e Sb por ICP-MS e Hg por FI-CVG-ICP-MS, não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com os resultados obtidos empregando método de referência (MAWD) e a NAA. A recuperação quantitativa para cromo não foi possível por este método, ao relacionar o valor obtido com o valor de referência (NAA). Entretanto, os resultados encontrados para as determinações de cromo sempre foram concordantes com os obtidos pelos outros métodos utilizados neste trabalho (MAWD e MIC). Os LOQs obtidos foram da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos pelos métodos de referência (MAWD e MIC), sendo suficientes para as exigências da diretiva RoHS.

O método de MAWD-UV mostrou ser adequado para polímeros de WEEE com uso de soluções diluídas e de baixa acidez, o que normalmente não é possível em métodos de decomposição para esse tipo de matriz. Além disso, como consequência de uso de soluções diluídas, permitiu a determinação de bromo e metais com um único procedimento de preparo de amostras, sendo a principal vantagem frente a outros métodos.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Hester, R. E., Harrison, R. M., *Electronic waste management*, The Royal Society of Chemistry, 2009.
2. Ongondo, F. O., Williams, I. D., Cherrett, T. J., How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, *Waste Management* 31 (2011) 714-730.
3. Almeida, G. S. G., Souza, W. B., *Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos, propriedades e aplicações*, Erica, São Paulo, 2015.
4. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2011, pp. L174/188-L174/110.
5. 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.
6. Dimitrakakis, E., Janz, A., Bilitewski, B., Gidaracos, E., Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste, *Waste Management* 29 (2009) 2700-2706.
7. Fink, H., Panne, U., Theisen, M., Niessner, R., Probst, T., Lin, X., Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000) 235-239.
8. 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.
9. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Vanhaecke, F., Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1472-1481.
10. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G., Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICP-MS and ICP-OES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.

11. Muller, A. L. H., Muller, C. C., Antes, F. G., Barin, J. S., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Muller, E. I., Determination of bromide, chloride, and fluoride in cigarette tobacco by ion chromatography after microwave-induced combustion, *Analytical Letters* 45 (2012) 1004-1015.
12. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, *Química Nova* 33 (2010) 1130-1134.
13. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
14. Romarís-Hortas, V., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination, *Talanta* 79 (2009) 947-952.
15. Besecker, K. D., Rhoades, C. B., Jones, B. T., Barnes, K. W., Closed-vessel nitric acid microwave digestion of polymers, *Atomic Spectroscopy* 19 (1998) 55-59.
16. Nunes, E. C. D., Lopes, F. R. S., Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades, Erica, São Paulo, 2014.
17. Lokensgard, E., Plásticos industriais: teoria e aplicações, 5ª ed., Cengage Learning, São Paulo, 2013.
18. Kucera, J., Cabalka, M., Ferencei, J., Kubesova, M., Strunga, V., Determination of elemental impurities in polymer materials of electrical cables for use in safety systems of nuclear power plants and for data transfer in the Large Hadron Collider by instrumental neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 309 (2016) 1341-1348.
19. Morf, L. S., Tremp, J., Gloor, R., Schuppisser, F., Stengele, M., Taverna, R., Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste: Actual levels in Switzerland, *Waste Management* 27 (2007) 1306-1316.
20. Barbier, S., Perrier, S., Freyermuth, P., Perrin, D., Gallard, B., Gilon, N., Plastic identification based on molecular and elemental information from laser induced breakdown spectra: a comparison of plasma conditions in view of efficient sorting, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 88 (2013) 167-173.
21. Aldrian, A., Ledersteger, A., Pomberger, R., Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF, *Waste Management* 36 (2015) 297-304.

22. Mans, C., Hanning, S., Simons, C., Wegner, A., Janssen, A., Kreyenschmidt, M., Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 116-122.
23. Radivojevic, I., Niessner, R., Haisch, C., Florek, S., Becker-Ross, H., Panne, U., Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 335-343.
24. Kim, I. J., Lee, K. S., Hwang, E., Min, H. S., Yim, Y. H., Accurate measurement of bromine contents in plastic samples by instrumental neutron activation analysis, *Analytica Chimica Acta* 769 (2013) 22-29.
25. Taurino, R., Cannio, M., Mafredini, T., Pozzi, P., An efficient and fast analytical procedure for the bromine determination in waste electrical and electronic equipment plastics, *Environmental Technology* 35 (2014) 3147-3152.
26. Miskolczi, N., Hall, W. J., Borsodi, N., Williams, P. T., Angyal, A., A comparison of different analytical techniques (energy dispersive X-ray fluorescent spectrometry, bomb calorimetry combined with ion chromatography and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) for the determination of the bromine and antimony content of samples, *Microchemical Journal* 99 (2011) 60-66.
27. Santos, R. F., Carvalho, G. S., Duarte, F. A., Bolzan, R. C., Flores, E. M. M., High purity polyimide analysis by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 129 (2017) 42-48.
28. Soares, B. M., Santos, R. F., Bolzan, R. C., Muller, E. I., Primel, E. G., Duarte, F. A., Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 160 (2016) 454-460.
29. Meyer, V. R., Practical high-performance liquid chromatography, John Wiley & Sons, 2004.
30. Hou, X., Jones, B. T., Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, John Wiley & Sons, USA, 2000.
31. Becker, J. S., Inorganic Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 2007.
32. Mello, P. A., Barin, J. S., Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Diehl, L. O., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013) 7615-7642.
33. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Chapman and Hall, 1991.
34. Flores, E. M. M., Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, 2014.

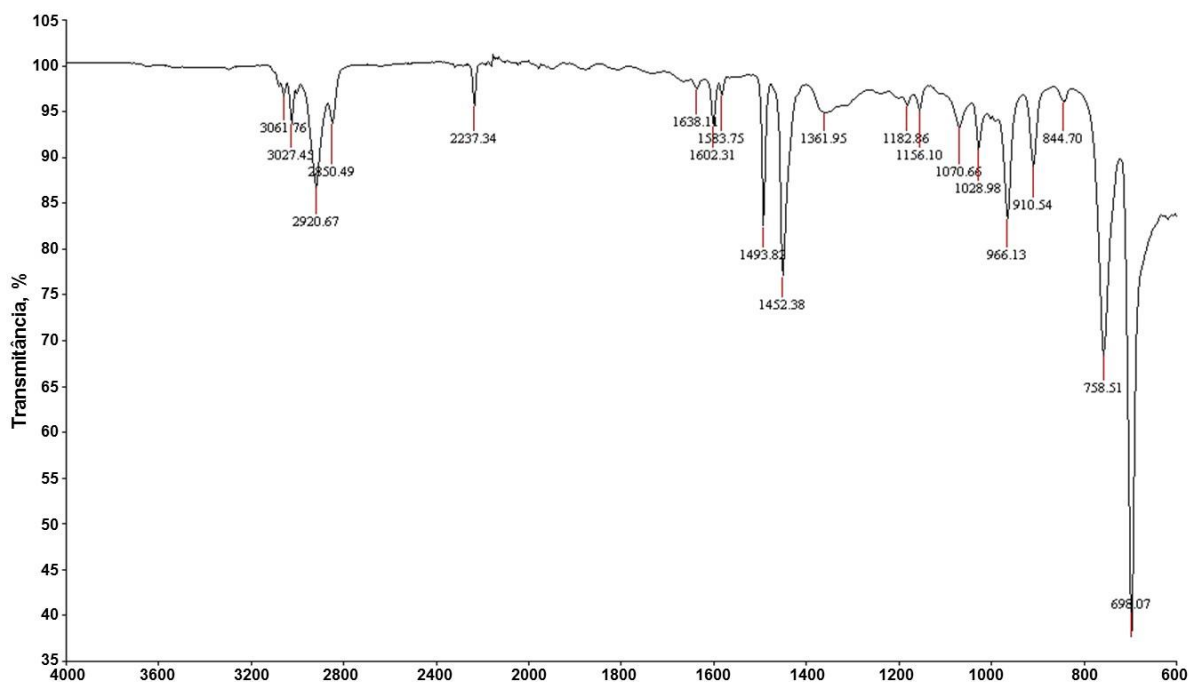
35. Krzyzaniak, S. R., Santos, R. F., Dalla Nora, F. M., Cruz, S. M., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC, *Talanta* 158 (2016) 193-197.
36. Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Paniz, J. N. G., Knapp, G., Flores, E. M. M., Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010) 563-570.
37. Beccagutti, B., Cafiero, L., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Tuffi, R., Cipriotti, S. V., Characterization of some real mixed plastics from WEEE: A focus on chlorine and bromine determination by different analytical methods, *Sustainability* 8 (2016).
38. Seefield, E. W., Robinson, J. W., Determination of halogens in polymers and other petroleum products by a two-furnace combustion method, *Analytica Chimica Acta* 23 (1960) 301-305.
39. Vazquez, A. S., Costa-Fernandez, J. M., Encinar, J. R., Pereiro, R., Sanz-Medel, A., Bromine determination in polymers by inductively coupled plasma-mass spectrometry and its potential for fast first screening of brominated flame retardants in polymers and paintings, *Analytica Chimica Acta* 623 (2008) 140-145.
40. Sakurai, H., Noro, J., Kawase, A., Fujinami, M., Oguma, K., Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use, *Analytical Sciences* 22 (2006) 225-228.
41. Li, L., Barshick, C. M., Millay, J. T., Welty, A. V., King, F. L., Determination of bromine in flame-retardant plastics using pulsed glow discharge mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 3953-3961.
42. Ernst, T., Popp, R., van Eldik, R., Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications, *Talanta* 53 (2000) 347-357.
43. Pereira, L. S. F., Pedrotti, M. F., Miceli, T. M., Pereira, J. S. F., Flores, E. M. M., Determination of elemental impurities in poly(vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 152 (2016) 371-377.
44. Silva, J. S., Iop, G. D., Pereira, R. M., Mesko, M. F., Diehl, L. O., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Feasibility of halogens determination by ion chromatography in polymeric waste of electric and electronic equipment - *em submissão*, *Journal of Chromatography A* (2017).
45. Oliveira, J. S. S., Krzyzaniak, S. R., Picoloto, R. S., Bolzan, R. C., Mello, P. A., Determination of inorganic contaminants in electrical and electronic equipment after digestion using microwave-assisted single reaction chamber *in press.*, (2017).
46. Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de preparo de amostras para análise elementar, Sociedade Brasileira de Química, 2016.



47. Barbosa, J. T. P., Santos, C. M. M., Peralva, V. N., Flores, E. M. M., Korn, M., Nobrega, J. A., Korn, M. G. A., Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products, *Food Chemistry* 175 (2015) 212-217.
48. 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.
49. Bizzi, C. A., Nobrega, J. A., Barin, J. S., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O<sub>2</sub> pressure, *Analytica Chimica Acta* 837 (2014) 16-22.
50. Florian, D., Knapp, G., High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 1515-1520.
51. Limbeck, A., Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters, *Analytica Chimica Acta* 575 (2006) 114-119.
52. Dash, K., Rastogi, L., Arunachalam, J., DNA quantification via traceable phosphorus measurement through microwave-assisted UV digestion-ion chromatography, *Analyst* 137 (2012) 668-674.
53. Mesko, M. F., Picoloto, R. S., Ferreira, L. R., Costa, V. C., Pereira, C. M. P., Colepicolo, P., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Ultraviolet radiation combined with microwave-assisted wet digestion of Antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 260-266.
54. Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., Pereira, L. S. F., Guimaraes, R. C. L., Guarnieri, R. A., Flores, E. M. M., High-efficiency microwave-assisted digestion combined to in situ ultraviolet radiation for the determination of rare earth elements by ultrasonic nebulization ICP-MS in crude oils, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 11034-11040.
55. Hartwig, C. A., Pereira, R. M., Rondan, F. S., Cruz, S. M., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Mesko, M. F., The synergic effect of microwave and ultraviolet radiation for chocolate digestion and further determination of As, Cd, Ni and Pb by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016) 523-530.
56. Bizzi, C. A., Emprego de oxigênio e peróxido de hidrogênio como auxiliares na decomposição de amostras biológicas por via úmida assistida por radiação micro-ondas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

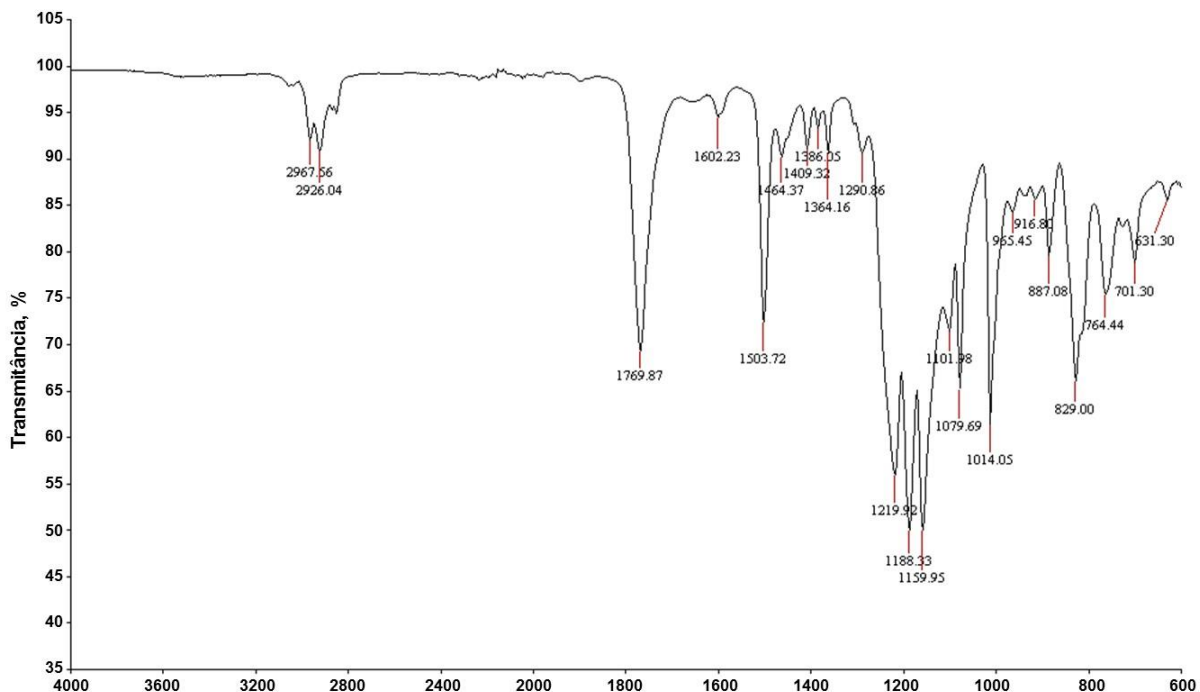
57. Oliveira, J. S. S., Picoloto, R. S., Bizzi, C. A., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES, *Talanta* 144 (2015) 1052-1058.
58. Mesko, M. F., Pozebon, D., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Determination of tellurium in lead and lead alloy using flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 517 (2004) 195-200.
59. Hartwig, C. A., Toralles, I. G., Crizel, M. G., Muller, A. L. H., Picoloto, R. S., Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Determination of bromine and iodine in shrimp and its parts by ICP-MS after decomposition using microwave-induced combustion, *Analytical Methods* 6 (2014) 7540-7546.
60. Costa, V. C., Picoloto, R. S., Hartwig, C. A., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Feasibility of ultra-trace determination of bromine and iodine in honey by ICP-MS using high sample mass in microwave-induced combustion, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 7957-7964.
61. Spectro Analytical Instruments. Manual do fabricante, Alemanha, 2003.
62. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Muller, E. I., Schmidt, L., Nobrega, J. A., Flores, E. M. M., Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.
63. Bizzi, C. A., Barin, J. S., Garcia, E. E., Nobrega, J. A., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011) 394-398.
64. Pereira, L. S. F., Métodos de preparo de amostras para a posterior determinação de halogênios em solos contendo elevados e baixos teores de matéria orgânica empregando técnicas de cromatografia e de espectrometria atômica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

Os espectros de infravermelho obtidos para amostras de WEEE estão apresentados nas Figuras A1, A2 e A3.



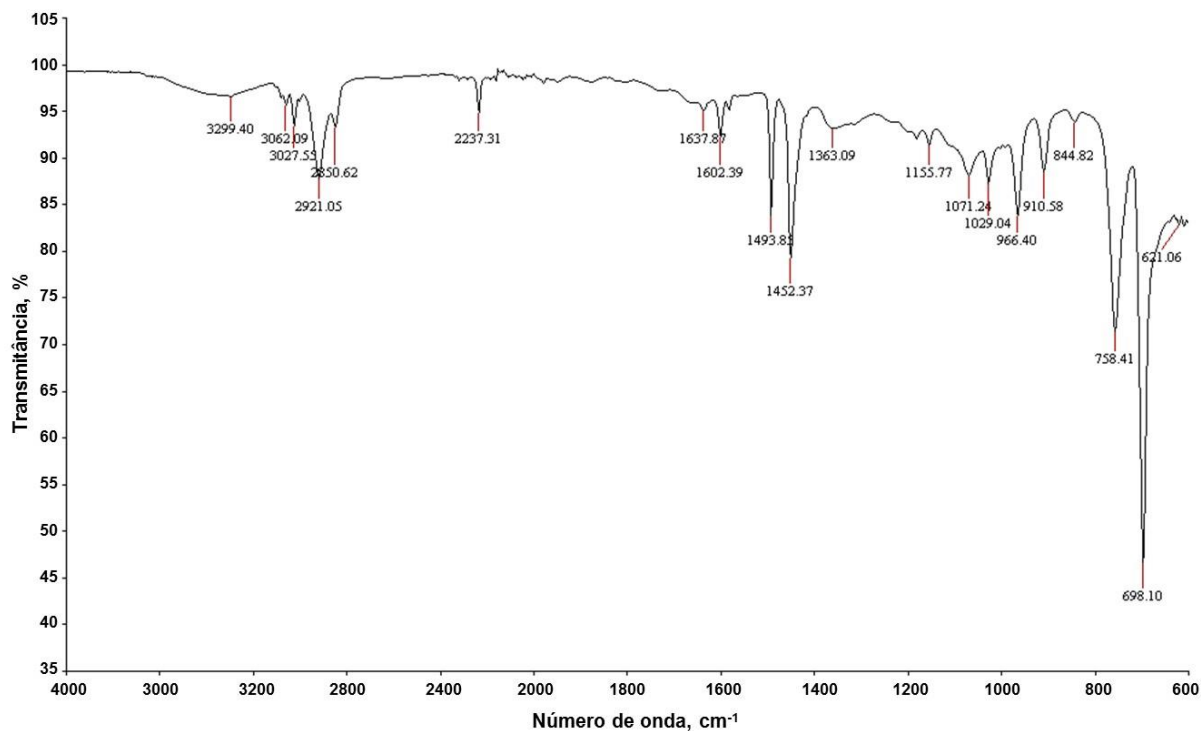
**Figura A1.** Espectro de infravermelho obtido para a amostra de mouse óptico.

Foi possível identificar algumas bandas características de compostos contendo nitrogênio. Na região de 3000 a 2840  $\text{cm}^{-1}$ , foi observada a deformação axial das ligações de C-H, a região de 2400 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  possui uma banda característica de  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Foram observadas também bandas características de deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$  (1870 a 1540  $\text{cm}^{-1}$ ) e deformação angular de N-H (1650 a 1515  $\text{cm}^{-1}$ ). A partir da interpretação do espectro obtido por infravermelho, o polímero majoritário presente no mouse pode ser o copolímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS).



**Figura A2.** Espectro de infravermelho obtido para a amostra de telefone celular.

Como demonstrado no espectro, foi possível identificar deformações assimétricas acopladas C-C(=O)-O características de ésteres e O-C-C na região de 1300 a 100  $\text{cm}^{-1}$ . Foram observadas também deformações axiais das ligações de C-H e C=C. Na região de 1870 a 1540  $\text{cm}^{-1}$  foi identificado a deformação axial C=O. A partir da interpretação do espectro obtido por infravermelho foi constatada que o polímero majoritário presente na amostra pode ser o poliéster.



**Figura A3.** Espectro de infravermelho obtido para a amostra de controle remoto de ar condicionado.

Como pode ser observado no espectro, foi possível identificar uma banda característica de amidas, na região de 3350 a 3180  $\text{cm}^{-1}$ . Ainda, na região de 3000 a 2840  $\text{cm}^{-1}$  foi observada a deformação axial das ligações C-H, características de compostos aromáticos. A região de 2400 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  possui uma banda característica de deformação axial  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Foram observados, também, deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$  (aproximadamente 1640  $\text{cm}^{-1}$ ), característicos das amidas. A partir da interpretação do espectro obtido por infravermelho, foi constatada que a amostra pode possuir uma mistura de polímeros, como poliamidas, poliuretanos e ABS e SAN.