

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESE DE DOUTORADO

**“DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
LÁTEX UTILIZANDO ESPECTROMETRIA ATÔMICA”**

ERIKA MATOSO

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. SOLANGE CADORE

CAMPINAS, SÃO PAULO
MARÇO DE 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

| | |
|-------|--|
| M428d | <p>Matoso, Erika. Determinação de contaminantes inorgânicos em látex utilizando espectrometria atômica / Erika Matoso. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p>Orientadora: Solange Cadore.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Látex. 2. Tratamento de amostra. 3. PVAc. 4. Espectrometria atômica. I. Cadore, Solange. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p> |
|-------|--|

Título em inglês: Determination of inorganic contaminants in latex by atomic spectrometry

Palavras-chave em inglês: Latex, PVAc, Sample treatment, Atomic spectrometry

Área de Concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Solange Cadore (IQ-UNICAMP), Joaquim de Araújo Nóbrega (DQ-UFSCar), Maria da Rosa Capri (EEL-USP), Nivaldo Baccan (IQ-UNICAMP), Célio Pasquini (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/03/2009

AGRADECIMENTOS

À professora Solange Cadore pela orientação, apoio e toda ajuda.

Ao Ronaldo Nascimento e ao Mauro Pereira, da Rhodia Poliamida e Especialidades LTDA, pela utilização dos equipamentos do Centro de Pesquisas e Departamento de Controle Analítico.

A todos os amigos de trabalho, em especial a José Arildo Maziviero e Alcidinea Pereira, pela ajuda e apoio.

Aos colegas de laboratório (Rafael, Greice, Mirian, Lorena) pela ajuda e amizade.

Ao Fernando Vitorino, da empresa Varian Indústria e Comércio Ltda pelas informações, referências e ajuda fornecidas.

Ao Instituto de Química, pela utilização dos equipamentos.

E a todos os amigos e familiares que me deram suporte, apoio e amizade no período de desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os polímeros são um grupo importante de materiais de engenharia pela sua facilidade de produção e uma larga faixa de propriedades e aplicações. O acetato de polivinila (PVAc) é produzido pela polimerização do acetato de vinila em presença de um catalisador. Suas principais aplicações estão na indústria de tintas, vernizes e adesivos.

Neste trabalho foi desenvolvido um método de digestão de amostras de acetato de polivinila (látex base PVAc) em emulsão aquosa para determinação de As, B, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Sn, utilizando a técnica de espectrometria de emissão ótica em plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES).

Foram testados diferentes procedimentos de digestão da amostra (calcinação, digestão ácida à baixa e à alta temperatura e digestão assistida por microondas em frasco fechado) com a finalidade de se obter o método mais exato, mais preciso, com maior sensibilidade e com um menor tempo.

Os melhores resultados para a determinação dos elementos estudados em acetato de polivinila foram obtidos utilizando-se a digestão assistida por microondas em frasco fechado. Nas condições otimizadas, a solução após digestão apresentou 0,1% de CCR (conteúdo de carbono residual), as recuperações obtidas ficaram na faixa de 98 a 105% para o produto de base (PVAc), com desvio padrão relativo (RSD) na faixa de 1,0 a 5,1% e limites de quantificação entre 0,003 e 0,294 mg kg⁻¹. A exatidão do método proposto foi avaliada, também, pela análise de material de referência certificado, com resultados considerados satisfatórios para a maioria dos elementos.

A aplicação do método desenvolvido em amostras de cola com base PVAc mostrou valores abaixo do limite de quantificação (LOQ) para a maioria dos elementos analisados, com exceção de Fe, Cu, Cr e Ni. No entanto, para estes elementos, os valores encontrados estão abaixo daqueles recomendados pelas agências reguladoras.

A determinação de Cu por GF AAS em amostras de PVAc, sem a etapa prévia de preparação de amostra, mostrou resultados satisfatórios de recuperação e uma maior sensibilidade, com limite de quantificação de $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$.

ABSTRACT

Polymers are an important group of engineering materials because they are easily produced and have many applications. Polyvinyl acetate is produced by polymerization of vinyl acetate in presence of a catalyst and finds numerous applications in the manufacture of emulsion paints, varnishes and adhesives.

A digestion method for the determination of de As, B, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Sn by Inductively Coupled Argon Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) in samples of polyvinyl acetate water emulsions was developed.

The sample was treated by different procedures in order to determine the best treatment. In this way, calcination, acid digestions at low and high temperature and digestion by microwave radiation were studied.

The best results for the determination of elements in polyvinyl acetate were achieved using microwave digestion. Under optimum conditions, only 0.1% of total organic carbon (TOC) was found as residue and recoveries between 98 and 105% for base product (PVAc) with RSD between 1.0 and 5.1% and quantification limits between 0.003 and 0.294 mg kg⁻¹ were obtained. The accuracy was also evaluated analyzing certified reference materials with satisfactory results.

The application of the developed method in PVAc glue samples showed lower results than quantification limits for most elements, except Fe, Cu, Cr and Ni. But the found values are lower than those recommended by regulation agencies.

Copper determination by GF AAS in PVAc samples without treatment showed good results for recoveries and better sensibility (quantification limit: 0,001 mg kg⁻¹).

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| Lista de Figuras | xv |
| Lista de Tabelas | xvii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Polímeros | 1 |
| 1.1.1. Aditivos em Polímeros | 3 |
| 1.1.2. Determinação de contaminantes inorgânicos em polímeros | 4 |
| 1.1.3. Acetato de Polivinila (PVAc) | 5 |
| 1.2. Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) | 6 |
| 1.3. Propriedades dos elementos de interesse | 10 |
| | |
| 2.OBJETIVOS | 14 |
| | |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 15 |
| 3.1. Equipamentos | 15 |
| 3.2. Reagentes e soluções | 17 |
| 3.3. Procedimento de preparação da amostra | 17 |
| 3.3.1. Calcinação | 18 |
| 3.3.2. Fusão | 19 |
| 3.3.3. Digestão ácida (baixa temperatura) | 19 |
| 3.3.4. Digestão ácida (alta temperatura) | 20 |
| 3.3.5. Digestão assistida por microondas (frasco fechado) | 21 |
| 3.4. Análise de amostras de cola (Base PVAc) | 22 |
| 3.5. Otimização de parâmetros | 23 |
| 3.6. Determinação da acidez residual | 24 |
| 3.6.1. Investigação da acidez residual e formação de ácido acético | 24 |
| 3.7. Adição de padrão interno | 25 |
| 3.8. Avaliação de novos elementos | 25 |
| 3.9. Testes com gerador de vapor (VGA-77) | 26 |
| 3.10. Análise de amostras de colas base PVAc (com colorantes) | 27 |
| 3.11. Análise de material de referência certificado – LDPE | 28 |

| | |
|--|----|
| 3.12. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – Nebulizador V-Groove e acessório AGM-1. | 28 |
| 3.13. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – GF AAS | 29 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 30 |
| 4.1. Análise Termogravimétrica | 30 |
| 4.2. Análise por MEV-EDS | 31 |
| 4.3. Determinação das espécies inorgânicas (identificadas por MEV-EDS) por ICP OES | 32 |
| 4.3.1 Determinação dos elementos presentes na amostra | 32 |
| 4.3.2. Fusão alcalina | 33 |
| 4.4. Comparação entre os métodos de digestão da amostra (calcinação e digestão ácida em chapa) | 34 |
| 4.5. Digestão assistida por microondas (frasco fechado) | 35 |
| 4.5.1. Determinação potenciométrica da acidez residual | 38 |
| 4.5.2. Determinação da acidez residual por Cromatografia Iônica | 39 |
| 4.6. Figuras de Mérito | 40 |
| 4.7. Análise de amostras de cola (Base PVAc) | 42 |
| 4.8. Otimização de parâmetros instrumentais | 43 |
| 4.8.1. Escolha dos comprimentos de onda | 43 |
| 4.8.2. Otimização da pressão de nebulização e da potência da RF | 47 |
| 4.9. Testes com padrão interno | 51 |
| 4.10. Testes com gerador de vapor (VGA-77) | 54 |
| 4.11. Análise de amostras de colas base PVAc (com colorantes) | 56 |
| 4.12. Análise em material de referência – LDPE | 58 |
| 4.13. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – Nebulizador V-Groove e acessório AGM-1 | 60 |
| 4.14. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) por GF AAS | 61 |
| 4.14.1. Planejamento Fatorial – Avaliação estatística dos resultados | 65 |
| 4.14.2. Determinação de Cu em amostra de cola por GF AAS | 70 |
| 5. CONCLUSÕES | 71 |

| | |
|---|-----------|
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |
| ANEXO A | 77 |
| ANEXO B: Verificação da Acidez Residual após Digestão assistida por Microondas | 81 |
| ANEXO C: Legislações | 82 |
| ANEXO D: Comparação Estatística – Uso de padrão interno | 83 |
| ANEXO E: Certificados dos Materiais de Referência | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Classificação dos polímeros | 1 |
| Tabela 2: Parâmetros estudados nos ensaios de preparação de amostra assistida por microondas utilizando ácido nítrico | 22 |
| Tabela 3: Programa para digestão das amostras assistida por microondas Programa 2 (PVA2) | 22 |
| Tabela 4: Programa PVA3 para digestão das amostras assistida por microondas | 22 |
| Tabela 5: Programa PVA5 para digestão das amostras assistida por microondas | 27 |
| Tabela 6: Resultados obtidos para os analitos presentes na amostra (Média de triplicatas) | 32 |
| Tabela 7: Resultados obtidos para os metais identificados por MEV-EDS – Fusão Alcalina (Visão Radial) (n=3) | 33 |
| Tabela 8: Resultados obtidos para os testes de adição e recuperação dos analitos para calcinação, digestão ácida a baixa temperatura e a alta temperatura. | 34 |
| Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos (%recuperação) para os diferentes ensaios com digestão assistida por microondas | 37 |
| Tabela 10: Resultados obtidos para as Figuras de Mérito | 41 |
| Tabela 11: Resultados obtidos para as amostras de cola | 42 |
| Tabela 12: Resultados obtidos para o fator de recuperação dos analitos nas amostras de cola | 43 |
| Tabela 13: Resultados obtidos para seleção dos comprimentos de onda | 46 |
| Tabela 14: Parâmetros instrumentais dos equipamentos de ICP OES | 49 |
| Tabela 15: Resultados obtidos para a otimização da potência do plasma (Varian x Perkin Elmer) | 49 |
| Tabela 16: Resultados obtidos para a otimização da pressão/fluxo do nebulizador (Varian Perkin Elmer) | 50 |
| Tabela 17: Resultados para ensaios com padrão interno | 52 |
| Tabela 18: Valores de <i>Pvalue</i> (Anova) – Se $P > 0,05 \rightarrow$ Aceita-se a hipótese da igualdade das médias | 53 |
| Tabela 19: Resultados obtidos para os testes no VGA | 55 |
| Tabela 20: Resultados obtidos para as amostras de cola (com colorantes) | 57 |
| Tabela 21: Resultados obtidos para o ERM® EC 680k | 59 |

| | |
|---|----|
| Tabela 22: Resultados obtidos para o CRM [®] EC 681k | 59 |
| Tabela 23: Resultados obtidos para introdução de emulsão (V-Groove) | 60 |
| Tabela 24: Planejamento fatorial 2 ⁴ | 64 |
| Tabela 25: Resultados obtidos para o planejamento fatorial 2 ⁴ | 65 |
| Tabela 26: Resultados obtidos para a determinação de Cu por GF AAS em emulsões de cola e base PVAc | 70 |
| Tabela A1: Condições de operação do equipamento Varian Vista MPX | 77 |
| Tabela A2: Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (após otimização de parâmetros) | 78 |
| Tabela A3: Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (Gerador de Vapor) | 79 |
| Tabela A4: Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (acessório AGM) | 80 |
| Tabela C1: Limites para migração dos elementos em brinquedos | 82 |
| Tabela C2: Limites para migração dos elementos em embalagens em contato com alimentos | 82 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Esquema de uma tocha de quartzo do ICP OES | 7 |
| Figura 2: Interface “shear gas” | 8 |
| Figura 3: Interface “end on gas” | 8 |
| Figura 4: AGM-1 (esquerda) e no detalhe (à direita) o dispositivo de entrada de oxigênio no plasma. | 9 |
| Figura 5: Termograma (TGA) para amostra de PVAc (resíduo após secagem) em atmosfera de ar | 30 |
| Figura 6: Espectro MEV-EDS para as cinzas (600°C) | 31 |
| Figura 7: Cromatogramas obtidos para padrão de HNO_3 -175 mg L ⁻¹ (curva em vermelho), padrão HAC – 40 mg L ⁻¹ (curva em preto) e para “Amostra Digerida 2” após diluição de 100 vezes (curva em verde) | 40 |
| Figura 8: Ambiente espectral para linha de emissão do Cd 214,439 nm | 45 |
| Figura 9: Ambiente espectral para linha de emissão do Ni 231,604 nm, com sobreposição da linha do Tântalo no mesmo comprimento de onda | 46 |
| Figura 10: $\text{MgII} / \text{MgI} * 1,8$ em função da vazão de nebulização | 51 |
| Figura 11: $\text{MgII} / \text{MgI} * 1,8$ em função da potência | 51 |
| Figura 12: Esquema do VGA | 55 |
| Figura 13: Ftalocianina | 58 |
| Figura 14: Gráfico Cubo para os resultados obtidos para a relação Al/BG | 66 |
| Figura 15: Gráfico dos efeitos principais | 67 |
| Figura 16: Gráfico Pareto obtido no planejamento fatorial | 68 |
| Figura 17: Gráfico Pareto obtido no planejamento fatorial, após eliminação dos fatores menos significativos | 69 |
| Figura B1: HNO_3 padrão (8,8%) $V_{\text{final}} = 50$ mL | 81 |
| Figura B2: Mistura padrão (HNO_3 8,8% e HAC 1,0%) $V_{\text{final}} = 50$ mL | 81 |
| Figura B3: Solução digerida (25 mL) Programa: PVA4 ($\text{HNO}_3 = 14,4\%$ e HAC= 0,6%) | 81 |
| Figura B4: Solução digerida (50 mL) Programa: PVA5 ($\text{HNO}_3 = 7,8\%$ e HAC= 0,3%) | 81 |
| Figura B5: Solução branco (50 mL) Programa: PVA5 ($\text{HNO}_3 = 8,8\%$) | 81 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros

Existe uma classe de moléculas, contendo uma enorme quantidade de átomos, denominadas macromoléculas. Alguns destes compostos ocorrem de forma natural, como os polissacarídeos, amido e celulose, as proteínas e os ácidos nucleicos. No entanto, macromoléculas também podem ser produzidas pelo homem. As primeiras tentativas neste sentido tinham por objetivo substituir aquelas de origem natural, como a borracha e a seda, mas a tecnologia neste ramo de atuação avançou bastante e hoje existem centenas de compostos sem equivalente na natureza.⁽⁴⁾

Polímeros (do grego: muitas partes) são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia. Os compostos a partir dos quais se obtêm os polímeros são denominados monômeros.^(2,4)

Os polímeros podem ser classificados por uma série de critérios e na Tabela 1 estão listados alguns, mais comumente utilizados:

Tabela 1: Classificação dos polímeros⁽²⁾

| Critério | Classe do polímero |
|--------------------------------|--|
| Origem do polímero | <ul style="list-style-type: none">• Natural• Sintético |
| Número de monômeros | <ul style="list-style-type: none">• Homopolímeros• Copolímeros |
| Método de preparação | <ul style="list-style-type: none">• Polímero de adição• Polímero de condensação• Modificação de outro polímero |
| Estrutura química | <ul style="list-style-type: none">• Poli-hidrocarboneto• Poliamida• Poliéster, etc. |
| Fusibilidade e/ou solubilidade | <ul style="list-style-type: none">• Termoplástico• Termorrígido |
| Comportamento mecânico | <ul style="list-style-type: none">• Borracha ou elastômero• Plástico• Fibra |

Os polímeros têm uma vasta gama de aplicações industriais. A seguir, estão listados alguns exemplos de polímeros e suas aplicações⁽²⁾:

- HDPE: polietileno de alta densidade, utilizado em bombonas, fita-lacre de embalagens e material hospitalar.
- LDPE: polietileno de baixa densidade, utilizado em filmes e plásticos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, utensílios domésticos e brinquedos.
- PP: polipropileno, utilizado em pára-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, recipientes em geral, brinquedos e tubos para canetas esferográficas.
- PS: poliestireno, utilizado em utensílios domésticos rígidos, brinquedos, embalagens para cosméticos e brinquedos.
- PVC: policloreto de vinila, usado em forração de móveis e estofamento de carros, tubulações para água e esgoto, embalagens para alimentos, toalhas de mesa, cortinas, calçados, roupas imitando couro e bonecas.
- PU: poliuretano, usado em amortecedores, solados, material esportivo, confecção de bolsas e roupas.
- CAc: acetato de celulose, empregado em fibras têxteis, aros de óculos e filtros de cigarro.
- PA-6: policaprolactama, usado em fibras para tapetes, carpetes, roupas, meias, material esportivo e embalagens para alimentos.
- PA-6.6: poli(hexametileno-adipamida), com aplicações semelhantes à PA-6.
- PET: poli(tereftalato de etileno), utilizado em mantas para filtros industriais, componentes na indústria automobilística, embalagens de alimentos e cosméticos e frascos para bebidas gaseificadas.
- PVAc: poli(acetato de vinila), usado na fabricação de tintas, vernizes, adesivos, colas, impermeabilizantes⁽⁵⁾ e gomas de

mascar⁽⁶⁾. É também utilizado na indústria de cosméticos como um ligante, estabilizante de emulsão e fixador de cabelos⁽⁷⁾.

1.1.1. Aditivos em Polímeros

Somente em casos excepcionais os polímeros industriais são utilizados na sua forma pura. Os artefatos de elastômero e de plástico, as fibras, os adesivos, as tintas, os alimentos e os cosméticos são feitos a partir de uma composição que tem como componente principal o polímero e uma série de produtos, chamados aditivos, que conferem certas propriedades ao produto final.^(2,3)

Entre estes aditivos encontram-se:⁽³⁾

- Cargas: são utilizadas para diminuir o custo do polímero, e aumentar a sua elasticidade. Dentre estas, tem-se o carbonato de cálcio, sílica, silicatos (caolim), barita (sulfato de bário) e condutores elétricos e térmicos (alumínio, cobre, resina epóxi).
- Pigmentos: os inorgânicos são os mais usados. Os melhores, nas cores amarelo, laranja e vermelho, infelizmente contêm íons de metais pesados (Cd, Cr e Pb) e molibdatos, que podem ser tóxicos para os seres humanos, dependendo da dose.
- Estabilizantes: compostos orgânicos como compostos fenólicos, tioéter, fosfitos orgânicos, quelatos de níquel, compostos à base de cádmio, bário, estrôncio, cálcio, estanho e chumbo.
- Lubrificantes, desmoldantes e agentes antiestáticos: estearato de zinco e estearato dibásico de chumbo funcionam como lubrificante e estabilizante, cera de carnaúba, estearato de zinco e óleo de silicone como desmoldantes, aminas e amidas, sais de amônio quartenários e surfactantes aniônicos como agentes antiestáticos.
- Retardantes de chama e supressores de fumaça: compostos orgânicos contendo cloreto, brometo e fósforo, fósforo elementar,

trióxido de antimônio (retardantes de chama) e borato de zinco, trióxido de molibdênio e ferroceno (supressores de fumaça).

1.1.2. Determinação de contaminantes inorgânicos em polímeros

Como já citado anteriormente, muitas das propriedades químicas e físicas dos polímeros, tais como estabilidade térmica e química, retardamento de chama, tingimento e propriedades antiestáticas, são frequentemente manipuladas pela adição de aditivos durante a síntese do polímero. Esses aditivos possuem íons inorgânicos e a habilidade em analisar esses aditivos (geralmente por meio da quantificação dos seus elementos metálicos) tem sido um parâmetro importante para as indústrias, onde dezenas ou centenas de produtos de sínteses são analisados.⁽⁸⁾

Alguns pesquisadores desenvolveram trabalhos com a finalidade de otimizar a digestão completa das amostras, buscando métodos confiáveis, mais rápidos e que não levassem à perda dos analitos. Besecker *et al.*⁽⁹⁾ descreveram um método de digestão por sistema fechado de microondas, utilizando 0,15 g de amostra e 4 mL de ácido nítrico e alta pressão (75 bar) para os polímeros HDPE, PS, PE e PP. As determinações foram feitas por ICP OES (espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado) e os testes de recuperação ficaram na faixa de 90 a 100%.

Eilola e Peramaki⁽¹⁰⁾ trabalharam com digestão assistida por microondas, em pressão média, em um meio de ácidos sulfúrico e nítrico e água oxigenada. Neste caso, a digestão foi feita em sistema de digestão em fase de vapor. Foi analisada uma amostra referência de polietileno para determinação de cádmio, com resultados concordantes com os valores certificados.

Alguns trabalhos⁽⁹⁻¹²⁾ descrevem o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de íons metálicos em amostras de polímeros, principalmente chumbo, cádmio, cromo e mercúrio em amostras de embalagem, as quais entram em contato com alimentos.⁽¹¹⁾ A migração destes íons para os alimentos causa

grande preocupação pela possibilidade de contaminação e, de acordo com a diretiva europeia EU 94/62/EC, o limite máximo permitido é de 100 mg kg^{-1} .⁽¹³⁾

De uma forma geral, são poucos os trabalhos publicados na última década, que se dedicam a este tema⁽¹⁴⁾ e a escassez de materiais certificados para estas matrizes dificulta a validação de metodologias. No entanto, é um campo em crescimento e como a maioria dos trabalhos publicados trata de polímeros sólidos, tais como: polietileno, poliestireno e cloreto de polivinila torna-se interessante avaliar metodologias para polímeros em emulsão, como o acetato de polivinila (PVAc).⁽¹⁵⁾

1.1.3. Acetato de Polivinila (PVAc)

Como a maioria dos polímeros de vinila, o acetato de polivinila (PVAc- Polyvinyl acetate) é obtido comercialmente pela polimerização do monômero acetato de vinila na presença de catalisador (peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos). A massa molar do poliacetato de vinila de grau comercial fica na faixa de $3500 \text{ a } 50.000 \text{ g mol}^{-1}$.⁽⁵⁾

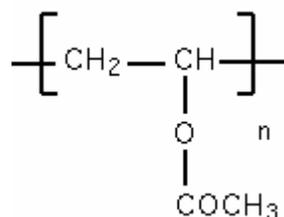
A polimerização pode ocorrer de três formas:

* Polimerização em massa, na qual o monômero acetato de vinila é o meio reacional e o produto resultante é um sólido transparente.

* Polimerização em solução, na qual se utiliza um solvente orgânico como meio reacional. O produto resultante é viscoso e transparente.

* Polimerização em emulsão, na qual o produto formado é uma dispersão de partículas de polímero em água. Para que a emulsão fique estável são utilizados estabilizantes, chamados de colóides protetores, que são polímeros solúveis em água que se localizam na superfície das partículas do polímero como, por exemplo, o álcool polivinílico.

A unidade repetitiva, ou mero, do polímero pode ser representada da seguinte forma:



1.2. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A determinação multielementar com espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado começou a chamar a atenção da comunidade científica na década de 70. O primeiro equipamento comercial foi lançado em 1974 e a técnica é, até os dias atuais, largamente utilizada em análises de rotina. ⁽¹⁶⁾

O plasma é uma mistura gasosa eletricamente condutora formada por cátions e elétrons. No plasma de argônio, os íons de argônio e os elétrons são as principais espécies condutoras, embora cátions presentes na amostra também estarão presentes em menores quantidades. ⁽¹⁷⁾

A Figura 1 mostra o esquema da tocha de quartzo utilizada em ICP OES, a qual consiste de três tubos concêntricos, denominados tubo interno, tubo intermediário e tubo externo. Quando fluxos de argônio são introduzidos na tocha, o plasma é iniciado por uma centelha (Tesla), ficando confinado na região de campo magnético gerada por uma bobina de rádio-frequência. ⁽¹⁸⁾

Os íons e elétrons resultantes da ignição pela centelha Tesla movem-se de acordo com o campo magnético produzido pela bobina de indução, gerando um “aquecimento ôhmico”, consequência da resistência a esse movimento, mantendo o fluxo de argônio ionizado. A temperatura do plasma formado, chegando a até 10.000 K, requer um isolamento térmico, que é feito pelo fluxo de argônio auxiliar, introduzido tangencialmente à parede do tubo. ⁽¹⁷⁾

Quando os átomos, presentes na amostra, são introduzidos no plasma (fonte de energia) seus elétrons, que se encontram no estado fundamental, absorvem energia e passam para orbitais com níveis superiores de energia. No entanto, o tempo de vida deste átomo excitado é curto e quando os elétrons

retornam ao estado fundamental, emitem a energia absorvida na forma de fótons de radiação. Essa emissão é proporcional à concentração do elemento na amostra. ⁽¹⁷⁾

Existem dois modos de observação da energia emitida pelo plasma: um radial ou “*side-on*”, no qual a tocha é disposta verticalmente e as emissões são captadas em um ângulo de 90° em relação ao canal central do plasma e outro axial ou “*end-on*”, no qual a tocha é disposta horizontalmente e o instrumento capta as radiações emitidas ao longo deste eixo. ⁽¹⁹⁾ Alguns modelos de equipamentos, disponíveis comercialmente, denominados “*dual view*” podem fazer as leituras nos dois modos de observação.

Enquanto na visão radial é necessário melhorar a eficiência da geração e transporte do aerosol utilizando nebulizadores ultrassônicos (USN), para melhorar os limites de detecção, na visão axial estes limites já são melhorados pela mudança no eixo de observação da radiação emitida, aumentando o caminho ótico. Por outro lado, nesta configuração, a faixa dinâmica de calibração é reduzida e os elementos facilmente ionizáveis (EIEs) e os alcalino-terrosos afetam mais significativamente a resposta espectral. A diminuição da faixa dinâmica e as maiores interferências, podem ser atribuídas à fenômenos de auto-absorção e recombinação que ocorrem na extremidade fria do plasma. ⁽¹⁹⁾

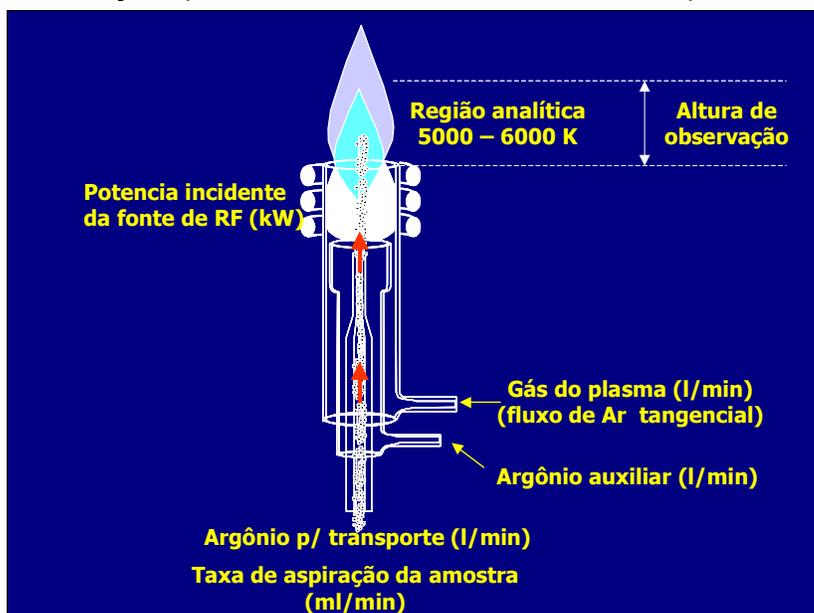


Figura 1: Esquema de uma tocha de quartzo do ICP OES ⁽²⁰⁾

Nos instrumentos comercialmente disponíveis, a extremidade fria do plasma é removida com auxílio de uma interface, desta forma, os efeitos de auto absorção são minimizados, ocorre a proteção da interface ótica de danos térmicos e também a prevenção da deposição de sais na entrada das lentes e espelhos óticos. A remoção desta extremidade fria também reduz os efeitos de matriz devido aos EIEs e ao cálcio e estende a faixa linear de calibração. As interfaces podem ser de dois tipos: “*shear gas*”, na qual a região fria do plasma é defletida por um fluxo de gás (Ar ou N₂) a um ângulo de 90° (Figura 2) ou “*end-on*”, na qual o fluxo do gás é posicionado em um ângulo de 180°, através de uma interface cônica resfriada (CCI) no final do caminho ótico (Figura 3).⁽¹⁹⁾

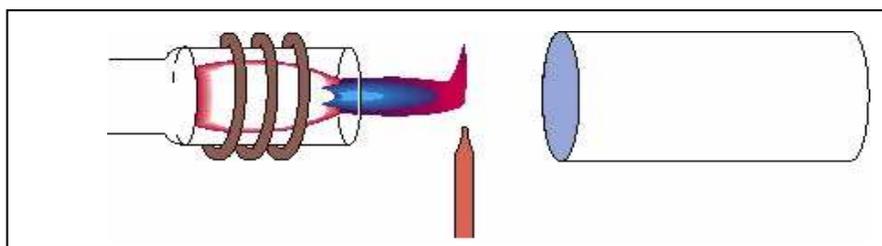


Figura 2: Interface “*shear gas*”⁽²⁰⁾

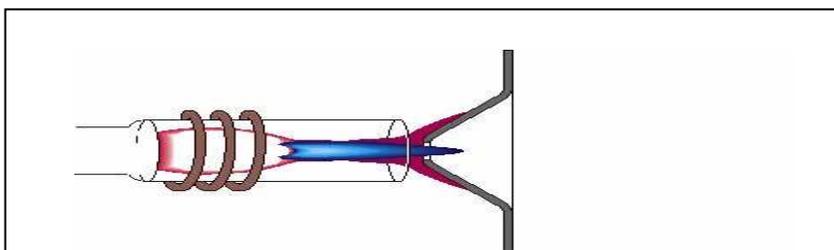


Figura 3: Interface “*end on gas*”⁽²⁰⁾

Uma inspeção visual das Figuras 2 e 3 mostra que na interface “*shear gas*” ocorre uma deformação do plasma na área de contato e, devido a isto, a possibilidade de turbulência na zona de impacto não pode ser excluída. Este fato não ocorre na interface “*end-on gas*”, na qual a região fria do plasma é eliminada simetricamente. Embora esta última configuração possa parecer mais favorável,

um exame crítico utilizando os mesmos detectores e exatamente as mesmas condições otimizadas de trabalho não foi feito. ⁽¹⁹⁾

As amostras são introduzidas no plasma, principalmente na forma de soluções aquosas homogêneas, utilizando o sistema de nebulização pneumática e câmara de nebulização ciclônica, ou na forma de suspensões, utilizando o nebulizador V-Groove e câmara de nebulização Sturman Master. É possível também a introdução de soluções orgânicas, utilizando um acessório (AGM-1- módulo de gás auxiliar) que introduz um pequeno fluxo de oxigênio no plasma, o qual ajuda na oxidação das moléculas orgânicas.⁽²¹⁾ Para a análise direta de sólidos são necessários equipamentos e técnicas especiais, tais como: “spark and laser ablation” ou vaporização eletrotérmica (ETV). ⁽¹⁹⁾

O módulo de gás auxiliar (AGM-1) facilita a análise de compostos orgânicos voláteis, sem necessidade de diluição ou preparação de amostra por evaporação ou calcinação, procedimentos que aumentam o tempo de resposta da análise e em alguns casos a inviabilizam. Um exemplo é a determinação de elementos voláteis, como o mercúrio, que são perdidos durante o aquecimento. A Figura 4 mostra este acessório ⁽²¹⁾



Figura 4: AGM-1 (esquerda) e no detalhe (à direita) o dispositivo de entrada de oxigênio no plasma.

Ao se introduzir a amostra orgânica no plasma, este adquire uma coloração esverdeada, devido ao excesso de carbono (bandas de emissão de C_2), a qual vai desaparecendo, com conseqüente diminuição do sinal de fundo, com a entrada de oxigênio no plasma, o qual facilita a oxidação, evitando a deposição de carbono no tubo injetor da tocha.⁽²¹⁾

Atualmente, existe uma vasta área de aplicações de ICP OES, como em amostras geológicas, agrícolas, biológicas e clínicas, águas, alimentos, cosméticos, polímeros e ligas metálicas, entre outros⁽¹⁹⁾. Combinando as técnicas de preparo de amostras, como digestão assistida por microondas e a facilidade operacional dos equipamentos comercialmente disponíveis, a técnica se torna um poderoso instrumento analítico.

1.3. Propriedades dos elementos de interesse

Inicialmente, foram selecionados 10 elementos (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Sb) a serem determinados nas matrizes do polímero acetato de polivinila. Esta escolha seguiu os seguintes critérios:

1 - Como alguns trabalhos⁽⁹⁻¹²⁾ descrevem o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de Pb, Cd, Hg e Cr em amostras de polímeros, esses elementos foram selecionados;

2 - Durante o processo industrial não é fato raro ocorrer contaminação de um produto devido à corrosão de tubulações e como o principal componente das ligas utilizadas é o ferro, este elemento também foi selecionado;

3 - Verificou-se a existência de legislações específicas para as amostras analisadas, colas, como a ABNT NBR NM 300-3-2004: Segurança de brinquedos – Parte 3: Migração de certos elementos e BS EN 71-3:1995 - Safety of toys. Specification for migration of certain elements, sendo necessária a introdução dos elementos Ba e Se.

4 - Verificou-se também que caso o método proposto neste trabalho seja aplicado em amostras de alimentos com base PVAc, como goma de mascar, seria necessário atender ao Food Chemical Codex (FCC)⁽²²⁾, sendo necessária a introdução de outros elementos (Bi e Sn).

Assim, no final do trabalho foram determinados 14 elementos, os quais estão citados a seguir com as principais propriedades toxicológicas⁽²³⁾:

Arsênio (As): Provoca danos no sistema gastrointestinal, vômitos severos e diarreia, podendo resultar em choque. Dose fatal de As_2O_3 – 70 a 180 mg, podendo levar à morte de 24 h a 7 dias.

Boro (B): É um elemento essencial ao organismo, componente de tecidos e sua concentração normal no sangue é de 4 – 37 $\mu\text{g}/100\text{g}$. Os sintomas de intoxicação são: depressão, câimbras e queda na temperatura corporal. O excesso a longo prazo provoca danos em células do sistema nervoso central.

Bário (Ba): Os compostos solúveis de bário são altamente tóxicos (a dose fatal de cloreto de bário é de 0,8 a 0,9 g). A inalação de compostos insolúveis, como sulfato de bário pode provocar danos no pulmão e irritação nos olhos, garganta e nariz.

Bismuto (Bi): A toxicidade do bismuto depende da forma na qual ele entra no organismo. Os derivados orgânicos atacam os rins e em menor grau, o fígado. Os sais insolúveis, se ingeridos por períodos prolongados e em doses maiores que 1g/dia podem provocar doenças cerebrais, desordens musculares e de coordenação motora, devido ao acúmulo deste elemento nos centros nervosos. Os sintomas desaparecem no período de 10 dias a 2 meses, com sua eliminação pela urina.

Cádmio (Cd): A toxicidade aguda (ingestão acima de 15 mg L^{-1}) provoca sintomas de intoxicação alimentar, com náuseas, vômito, dores abdominais e diarreia. A intoxicação crônica provoca danos e disfunção nos rins e anemia devido à destruição de células vermelhas.

Cromo (Cr): Na forma de Cr (III) é essencial ao organismo, como um agente importante na manutenção da glicemia, no entanto, na forma de Cr(VI) é altamente tóxico, por ser cancerígeno e facilmente absorvido.

Cobre (Cu): É essencial para enzimas do organismo, mas em excesso se acumula no fígado, provocando náuseas e vômito e, em graus altos de intoxicação, pode levar à morte.

Ferro (Fe): É essencial ao organismo, como componente da hemoglobina, molécula que participa dos processos de troca gasosa, mas acima de 40 mg pode irritar o sistema gastrointestinal e provocar diarreia e vômitos.

Mercúrio (Hg): A inalação dos seus vapores é a principal rota de entrada do Hg metálico no organismo, onde cerca de 80% é absorvido pelos alvéolos pulmonares, podendo também ser absorvido pela pele. Dentro do organismo, tem a propriedade de se fixar à proteínas acumulando-se principalmente nos rins e no cérebro. Os efeitos agudos são: pneumonia, insuficiência renal e anemia. Como efeitos crônicos, pode provocar problemas renais e atacar o sistema nervoso central, provocando tremores e falta de coordenação.

Níquel (Ni): Pode provocar alergia em contato com a pele, câncer nasal e de pulmão.

Chumbo (Pb): Pode provocar problemas no sistema nervoso, na medula óssea e nos rins. Seu metabolismo é semelhante ao do cálcio no organismo, sendo acumulado nos ossos, provovendo distúrbios metabólicos, invalidez e até morte.

Antimônio (Sb): Os sintomas da intoxicação aguda por este elemento (dose letal 11 mg/100g) provocam violenta irritação da boca, estômago e intestinos, complicações renais e hepáticas. Como efeitos crônicos têm-se a inibição da atividade de enzimas no metabolismo e a produção de glicogênio pelo fígado, causando problemas cardíacos e complicações renais.

Selênio (Se): É um elemento essencial, sendo parte integrante de enzimas que atuam no metabolismo de radicais livres. Sua deficiência está ligada à doença de Keshan, cuja forma aguda é caracterizada pelo aparecimento súbito de insuficiência cardíaca, enquanto que a forma crônica resulta num aumento do tamanho do coração com vários estádios de insuficiência. Seus compostos podem ser absorvidos pelos pulmões, intestinos e pele e, em excesso, provocar edema pulmonar, dermatites e danos no fígado.

Estanho (Sn): É considerado um nutriente e sua principal fonte é alimentar, cujo nível máximo permitido é de $0,25 \text{ mg g}^{-1}$. Quando em excesso, os compostos inorgânicos por serem pouco absorvidos são menos tóxicos. Se complexado por substâncias orgânicas é mais facilmente absorvido, sendo que os compostos triorganoestanho são mais tóxicos e agem no sistema nervoso central.

2. OBJETIVOS

Desenvolver um método para a determinação dos contaminantes: As, B, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Sn em PVAc, por ICP OES.

A estratégia de desenvolvimento proposta foi a seguinte:

- I. Desenvolvimento do método de tratamento de amostra;
- II. Otimização de parâmetros do instrumento;
- III. Aplicação do método proposto em amostras de referência e em amostras comercialmente disponíveis.
- IV. Análise direta de emulsões: utilizando GFAAS para o elemento Cu e introdução direta no ICP OES.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos

As medidas na etapa de desenvolvimento do procedimento de preparo da amostra foram feitas no ICP OES Varian Vista MPX (visão axial), equipado com um detector de estado sólido (CCD), uma bomba peristáltica e um nebulizador tipo “*Seaspray*” acoplados a uma câmara de nebulização ciclônica. A interface CCI (*cooled cone interface*) foi ajustada com um fluxo de argônio de 3 L min⁻¹. As condições de operação estão listadas na Tabela A1 (Anexo A).

As medidas, a partir da etapa de otimização dos parâmetros até o término do trabalho, foram feitas no ICP OES Varian ES-720 (visão axial), equipado com um detector de estado sólido (CCD), uma bomba peristáltica e um nebulizador tipo “*Seaspray*” acoplados a uma câmara de nebulização ciclônica. A interface CCI (*cooled cone interface*) foi ajustada com um fluxo de argônio de 3 L min⁻¹. As condições de operação estão listadas na Tabela A2 (Anexo A). No decorrer do trabalho, foram utilizados os seguintes acessórios:

- VGA-77 – acessório de geração de vapor.
- Câmara de nebulização Sturman Master e nebulizador V-Groove.
- AGM -1 – módulo de gás auxiliar, para introdução de oxigênio no plasma.

Para o tratamento das amostras foram utilizados: um forno de microondas (Milestone ETHOS TC), equipado com sensor de pressão até 50 bar e sensor de temperatura (frascos de TFM com temperatura máxima de 260°C e pressão de 100 bar), uma mufla convencional, com ajuste manual de temperatura e uma chapa de aquecimento. A medida do teor de carbono residual foi feita utilizando o equipamento Shimadzu TOC-V CPN.

Na etapa de caracterização das amostras foram utilizados os equipamentos: Mettler Toledo TC 15, para a análise termogravimétrica (TGA), e microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) JSM-6340F, para a análise qualitativa dos elementos presentes.

Na etapa final foram realizadas medidas analíticas empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Para isto, utilizou-se o equipamento AAnalyst 600, da Perkin Elmer, equipado com corretor de fundo Zeeman, amostrador automático (modelo AS-800), tubo de grafite padrão com plataforma de L'vov integrada e aquecimento transversal (THGA). Como fonte de radiação, foi utilizada uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) e as medidas analíticas foram feitas em unidades de absorbância integrada (AI).

Para um melhor esclarecimento dos equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho segue uma listagem dos mesmos, juntamente com sua localização:

- 1) ICP OES Varian Vista MPX (visão axial) e Shimadzu TOC-V CPN – Departamento de Controle Analítico da empresa Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda. utilizado no início do desenvolvimento.
- 2) ICP OES ARL (visão radial), ICP OES Varian ES-720 (visão axial), com acessórios VGA-77 (geração de vapor) e AGM-1 (módulo de gás auxiliar), forno de microondas (Milestone ETHOS TC), Mettler Toledo TC 15, para a análise termogravimétrica (TGA), e microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) JSM-6340F – Centro de Pesquisas da empresa Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
- 3) ICP OES Perkin Elmer Optima 3000 DV (dual view, com *interface shear gas*) – Instituto de Química da Unicamp, o qual foi utilizado para a comparação de resultados na etapa de verificação da robustez, por possuir a interface *shear gas*.
- 4) GF AAS Perkin Elmer AAnalyst 600 – Instituto de Química da Unicamp, utilizado para determinação de Cu.

3.2. Reagentes e soluções

Para as medidas por ICP OES foi utilizado argônio 99,996% da White Martins. Toda vidraria foi previamente limpa com solução de ácido nítrico 10% v/v e água deionizada (sistema Milli-Q, 18,2 MΩ cm).

Os ácidos nítrico 70 % m/m, clorídrico 37 % m/m e sulfúrico 98 % m/m utilizados foram da marca Merck, bem como a solução de água oxigenada 30% m/m. As soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ para ICP, certificadas, foram das marcas Quemis ou TecLab e os demais reagentes utilizados foram grau p.a.

As amostras de PVAc utilizadas neste trabalho foram emulsões aquosas de acetato de polivinila com aditivos e álcool polivinílico, com pH entre 4 e 5, viscosidade entre 16.000 e 22.000 mPa. s, à 25°C, e teor de sólidos entre 51 e 53% (m/m).

3.3. Procedimento de Preparação da amostra

Foram aplicados vários tipos de tratamento de amostra (calcinação, digestão ácida a alta e baixa temperatura e digestão assistida por microondas) a fim de se obter os melhores resultados, para a dissolução do PVAc e para a determinação das espécies de interesse.

Como no início do trabalho não havia a disponibilidade de um material de referência certificado para a matriz estudada, as amostras foram enriquecidas com os analitos estudados (0,10 mg, utilizando padrão de 100 mg L⁻¹) e verificada a sua recuperação, após o procedimento de preparação.

A adição dos analitos foi feita sobre a emulsão da amostra, a partir dos padrões de 100 mg kg⁻¹, em solução aquosa.

3.3.1. Calcinação

Inicialmente, foram feitos testes utilizando o método de calcinação da amostra, cujo procedimento geral está descrito a seguir. Este procedimento foi efetuado para se determinar os elementos já presentes na amostra (cargas) e também foi feito com adição dos analitos a serem determinados, os quais não estavam presentes, para se verificar a recuperação deste procedimento de preparação de amostra para os elementos de interesse.

- Pesou-se cerca de 10 g de amostra em emulsão, em cápsula de platina.
- Colocou-se em estufa à $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por duas horas.
- Transferiu-se para mufla a 300°C e foi elevando-se a temperatura gradualmente (cerca de 50°C a cada 30 min.) até atingir 600°C , a qual foi mantida por 1 hora.
- Após atingir a temperatura ambiente adicionou-se 5 mL de HCl p.a., 10 mL de água deionizada e aqueceu-se em chapa ($80\text{-}100^{\circ}\text{C}$).
- Filtrou-se a solução (papel de filtro faixa preta) para balão de 50 mL, lavando-se o papel de filtro e completando-se ao menisco com água deionizada.
- A determinação dos analitos foi feita por ICP OES (condições em anexo Tabela A1) utilizando-se, para construção da curva analítica, padrões dos elementos a serem determinados, nas concentrações 0, 1, 2 e 5 mg kg^{-1} em HCl 4% m/v.

Nota: A concentração de ácido nos padrões visou uma compatibilização com a solução digerida de amostra (5mL de HCl 37% para um volume de 50 mL).

- No ensaio de recuperação, foi seguido o mesmo procedimento, com adição de 0,1 mg de cada analito.

3.3.2. Fusão

O procedimento de fusão alcalina inicia-se com uma calcinação e posterior fusão das cinzas obtidas, com um fundente alcalino, no caso, carbonato de sódio, conforme procedimento descrito a seguir.

- Pesou-se cerca de 8 g de amostra em cadinho de platina
- Colocou-se em estufa à $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 2 horas.
- Transferiu-se para mufla a 300°C e foi elevando-se a temperatura gradualmente até atingir 600°C e manteve-se nesta temperatura por 2 horas.
- Após atingir a temperatura ambiente, pesou-se 1 g de carbonato de sódio sobre o resíduo calcinado e elevou-se a temperatura até 900°C , por 20 minutos.
- Após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se água deionizada e levou-se à chapa de aquecimento (100°C) para dissolução do sal.
- A solução obtida foi filtrada (papel faixa preta) para balão volumétrico de 50 mL (de polietileno).
- A determinação de Si e Al foi feita por ICP OES, utilizando-se padrões dos elementos a serem determinados nas concentrações 0; 1; 2 e 5 mg kg^{-1} em carbonato de sódio 2 % m/v.

3.3.3. Digestão ácida (baixa temperatura)⁽²⁴⁾

- Pesou-se aproximadamente 1 g de amostra (com precisão de 0,1 mg), adicionou-se 10 mL de água, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado e 10 mL de solução de permanganato de potássio 7,5% m/v. Após 15 minutos, adicionou-se 5 mL de solução de persulfato de potássio 8 % m/v. A mistura foi então digerida “overnight”, ou seja, por 16 h, sob aquecimento de aproximadamente 70°C .

- Após a digestão e resfriamento da solução à temperatura ambiente, o excesso de oxidante foi destruído pela adição de 5 mL de hidroxilamina 15 % m/v.
- Transferiu-se o digerido para um balão volumétrico e ajustou-se o volume para 50 mL.
- Foi preparado um branco com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição de amostra.
- Para verificar a recuperação, foi adicionada solução padrão dos analitos a serem investigados (0,1 mg de cada), a fim de se obter uma solução final de concentração de 2 mg kg⁻¹.

Como a digestão do material não foi completa, o resíduo carbonizado foi separado por filtração e efetuou-se a leitura por ICP OES na solução filtrada.

3.3.4. Digestão ácida (alta temperatura)

- Pesou-se 1,5 g de amostra em béquer de 250 mL.
- Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico e aqueceu-se a 200-250°C. Repetiu-se a adição de ácido até a obtenção de um líquido de coloração preta, sem a presença de resíduo sólido (carbonização da amostra).
- Foram feitas adições de 10 mL de água oxigenada 30 % m/m, com posterior aquecimento, até que a solução adquiriu coloração amarelo transparente.
- Transferiu-se o digerido para o balão volumétrico de 50 mL e ajustou-se o volume.
- Foi preparado um branco com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição de amostra.
- Para verificar a recuperação, foi adicionada solução padrão dos analitos a serem investigados (0,1 mg de cada), a fim de se obter uma solução final de concentração de 2 mg kg⁻¹.

3.3.5. Digestão assistida por microondas (frasco fechado)

Inicialmente, testou-se um procedimento para a digestão da amostra, utilizando a mistura: 6 mL de ácido nítrico, 1,5 mL de água oxigenada 30 % e 1,5 mL de ácido sulfúrico 98%, de acordo com Perring *et al.*⁽¹¹⁾, o qual não se mostrou eficiente. No entanto, não foi feita uma otimização com esta mistura, pois se verificou que o uso de ácido nítrico foi suficiente para a completa dissolução da amostra. Desta forma, foram feitos testes variando-se a quantidade de ácido nítrico e água adicionados para a digestão, bem como, o programa de digestão utilizado, conforme as Tabelas 2, 3 e 4. O procedimento geral está descrito a seguir.

- Pesou-se uma massa de amostra (conforme Tabela 2) diretamente no frasco do digestor de microondas.
- Foram adicionados os volumes de ácido nítrico concentrado e água, conforme Tabela 2.
- Esperou-se cessar a evolução de gases e procedeu-se à digestão por microondas (condições descritas nas Tabelas 3 e 4).
- Transferiu-se a solução final para balão de 50 mL.
- Foi preparado um branco com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição de amostra.
- Para verificar a exatidão do método, foi adicionada solução padrão dos analitos a serem investigados (0,1 mg de cada), a fim de se obter uma solução final de concentração de 2 mg kg^{-1} , verificando-se a recuperação dos mesmos.

Tabela 2: Parâmetros estudados nos ensaios de preparação de amostra assistida por microondas utilizando ácido nítrico.

| Parâmetro | Teste 1 | Teste 2 | Teste 3 | Teste 4 | Teste 5 |
|--|---------|---------|----------|----------|----------|
| Massa de amostra (g) | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,5 |
| Volume de HNO ₃ p.a. (mL) | 10 | 8 | 8 | 8 | 5 |
| Volume de água deionizada (mL) | 0 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| Programa de digestão | PVA2(*) | PVA2(*) | PVA3(**) | PVA3(**) | PVA3(**) |
| Quantidade de cada analito adicionada (mg) | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

(*) Condições descritas na Tabela 3.

(**) Condições descritas na Tabela 4.

Tabela 3: Programa PVA2 para digestão das amostras assistida por microondas

| T (min) | T (°C) | E (W) |
|---------|--------|-------|
| 5 | 80 | 400 |
| 7 | 180 | 400 |
| 20 | 180 | 400 |

Com o aumento da massa de amostra, a partir do teste 3, foi feita uma rampa mais suave de aquecimento. Desta forma, mudou-se para o programa PVA3.

Tabela 4: Programa PVA3 para digestão das amostras assistida por microondas

| T (min) | T (°C) | E (W) |
|---------|--------|-------|
| 7 | 120 | 400 |
| 5 | 120 | 400 |
| 5 | 180 | 400 |
| 20 | 180 | 400 |

3.4. Análise de amostras de cola (Base PVAc)

Foram analisadas 3 amostras de cola (base PVAc) disponíveis no mercado, as quais foram identificadas por GR, SC e BI. As amostras foram adquiridas comercialmente em Campinas, SP.

O procedimento de preparação utilizado foi o mesmo descrito no item anterior (teste 5 da Tabela 2) e no programa de digestão, PVA3, foram alteradas as potências máximas permitidas de 400 W para 800 W, nas duas últimas etapas, pois a temperatura de 180°C não foi atingida dentro da faixa de tempo considerada adequada pelo instrumento, o que fazia o mesmo encerrar o programa. Deve-se considerar que, no caso das amostras, foram utilizados 10 frascos (limite do forno para o rotor empregado). Este programa será identificado por PVA4.

3.5. Otimização de parâmetros

A partir desta etapa de desenvolvimento até o término do trabalho, o equipamento utilizado passou a ser um Varian ES-720, o qual é uma atualização do modelo anterior.

O procedimento de digestão das amostras foi o mesmo descrito no teste 5 da Tabela 2 (0,5 g de amostra, 3 mL de água deionizada e 5 mL de HNO₃ p.a.), com exceção do volume final de diluição, o qual foi de 25 mL. Desta forma, a curva analítica foi preparada nas seguintes concentrações 0; 0,5; 1; 2 e 5 mg kg⁻¹, em ácido nítrico 10 % m/v, para compatibilização com a solução digerida das amostras.

A adição dos elementos Mg e Mn foi feita pós-digestão.

A vazão de nebulização foi otimizado a uma potência da RF de 1200 W e a potência da RF foi otimizada a uma pressão de nebulização de 210 kPa. Para efeito de comparação de resultados, foi feito o mesmo ensaio de otimização no equipamento Perkin Elmer Optima 3000 DV (com interface *shear gás* e visão axial)

3.6. Determinação da acidez residual

Foi aplicado o procedimento de preparação de amostra descrito no item anterior, 3.5. e a acidez residual foi determinada através da técnica potenciométrica, de acordo com as seguintes condições:

Equipamento – Titulador Potenciométrico Metrohm 682

Eletrodo – Combinado de vidro – Metrohm referência 6.0233.100

Titulante – Solução NaOH 0,2 mol L⁻¹

Massa de solução – 1 g.

O resultado foi expresso em acidez total como ácido nítrico.

3.6.1. Investigação da acidez residual e formação de ácido acético

Com a finalidade de investigar a acidez residual gerada após a digestão assistida por microondas foram utilizadas as técnicas potenciométrica e de cromatografia iônica.

Foram preparadas soluções conforme descrito a seguir:

* Padrão A: Ácido nítrico: 5 mL de HNO₃ p.a. diluído para 50 mL com água deionizada.

* Padrão B: Ácido nítrico: 5 mL de HNO₃ p.a. + 0,5 mL de ácido acético p.a. diluídos para 50 mL com água deionizada.

* Amostra Digerida 1: 0,5 g de PVAc, procedimento de digestão “**PVA4**” e diluição para 25 mL.

* Amostra Digerida 2: 0,5 g de PVAc, procedimento de digestão “**PVA5**” (item 2.10) e diluição para 50 mL.

Foram feitas titulações potenciométricas das soluções citadas acima com as seguintes condições:

Equipamento – Titulador Potenciométrico Metrohm 682

Eletrodo – Combinado de vidro – Metrohm referência 6.0233.100

Titulante – Solução NaOH 1 mol L⁻¹

Massa de solução – 5 g.

As mesmas soluções foram analisadas também com a técnica de cromatografia iônica para análise de ânions, com as condições descritas a seguir:

Equipamento: Cromatógrafo iônico modular Metrohm – programa IC NET.

Coluna: Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 mm.

Pré-coluna: Metrosep A Supp 5 4/5 Guard.

Eluente: Na₂CO₃ 3,2 mmol L⁻¹ e NaHCO₃ 1 mmol L⁻¹.

Loop: 10 µL.

Supressão: água deionizada e H₂SO₄ 100 mmol L⁻¹.

3.7. Adição de padrão interno

- Pesou-se 0,5 g de amostra.
- Adicionou-se 3 mL de água deionizada e 5 mL de ácido nítrico p.a..
- Adicionou-se 0,025 mg de cada elemento a ser analisado (obtendo-se uma concentração de 1 mg Kg⁻¹).
- Esperou-se cessar a evolução de gases e procedeu-se com a digestão por microondas (PVA4).
- Transferiu-se a solução final para balão de 25 mL, filtrando-se em papel de filtro faixa preta.
- Curva analítica aquosa, nas concentrações 0; 0,5; 1; 2 e 5 mg kg⁻¹.
- Os padrões internos (Sc e Y) com uma concentração final de 1mg Kg⁻¹, foram adicionados após a digestão da amostra.

3.8. Avaliação de novos elementos

Para a determinação de 4 novos elementos (Sn, Bi, Ba e Se) na metodologia de preparação de amostras de Látex PVAc (acetato de polivinila) por ICP OES, foi feita a seleção do comprimento de onda para cada elemento, a

determinação da repetibilidade e da exatidão (10 determinações com adição de 0,1 mg de cada analito, a partir de padrões aquosos de 100 mg kg^{-1}), linearidade na faixa de trabalho (curva de 0; 0,5; 1,2 e 5 mg kg^{-1} em HNO_3 10% m/v) e limites de determinação e de quantificação.

O procedimento utilizado foi o seguinte:

- Pesou-se 0,5 g de amostra diretamente no frasco do digestor de microondas.
- Adicionou-se 3 mL de água deionizada e 5 mL de ácido nítrico p.a..
- Esperou-se cessar a evolução de gases e procedeu-se com a digestão por microondas, segundo o programa PVA4, citado no item 2.4.
- Transferiu-se a solução final para balão de 25 mL, filtrando-se com papel de filtro faixa preta.
- Foi preparado um branco com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição da amostra.
- Para verificar a recuperação, foi adicionada solução padrão dos analitos a serem investigados (0,1 mg de cada) sobre a amostra dentro do frasco do digestor por microondas.
- A curva analítica foi preparada em HNO_3 10%(m/v) nas concentrações 0; 0,5; 1; 2 e 5 mg kg^{-1} .

3.9. Testes com gerador de vapor (VGA-77)

Para a determinação de Hg e As foi utilizada a técnica de geração de vapor. Os testes com o acessório de geração de vapor foram feitos utilizando a digestão das amostras de PVAc, conforme o procedimento descrito no item anterior, 3.8. No entanto, foram adicionados somente os elementos As e Hg ($0,125 \mu\text{g}$ de cada, a partir de uma solução padrão de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$).

As curvas analíticas foram feitas em solução de ácido nítrico 5% m/v nas seguintes concentrações: Hg – 0; 1, 3 e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e As – 0, 3, 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$

Como agente redutor foi utilizada uma solução de tetraidroborato de sódio 0,5% m/v em NaOH 0,5% m/v e a solução ácida utilizada foi HCl 5 mol L^{-1} .

Os parâmetros do equipamentos encontram-se no anexo A (Tabela A3).

3.10. Análise de amostras de colas base PVAc (com colorantes)

Após o desenvolvimento de parâmetros para a determinação dos 14 analitos, foram analisadas 7 amostras de colas, adquiridas comercialmente em Campinas, SP, sendo 2 brancas e 5 coloridas, identificadas como se segue:

*Branças: **AB** e **TP**.

* Azul – **AAz**, Preta- **AP**, vermelha – **AVm**, amarela- **AAm**, verde- **AVd**

O procedimento utilizado foi o seguinte:

- Pesou-se 0,5 g de amostra diretamente no frasco do digestor de microondas.
- Adicionou-se 3 mL de água deionizada e 5 mL de ácido nítrico p.a..
- Esperou-se cessar a evolução de gases e procedeu-se com a digestão por microondas, segundo o programa “**PVA5**”, conforme as condições descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Programa PVA5 para digestão das amostras assistida por microondas

| T (min) | T (°C) | E (W) |
|---------|--------|-------|
| 7 | 120 | 400 |
| 5 | 120 | 400 |
| 5 | 180 | 800 |
| 10 | 240 | 800 |
| 30 | 240 | 800 |

Nota: Foi necessário alterar as condições do programa de digestão, pois com o programa anterior (PVA4) foi verificada a presença de resíduo não digerido.

- Transferiu-se a solução final para balão de 25 mL, filtrando-se em papel de filtro faixa preta.
- Foi preparado um branco com a mesma quantidade de reagentes, sem a adição da amostra.

- A curva analítica foi preparada em HNO₃ 10%(m/v) nas concentrações 0; 0,5; 1; 2 e 5 mg kg⁻¹.

3.11. Análise de material de referência certificado - LDPE

Foram analisados dois materiais de referência, **Certified Reference Materials ERM®-EC680k e ERM®-EC681k**. Esses materiais foram certificados pela European Commission e foram preparados a partir de um polietileno de baixa densidade com adição dos seguintes pigmentos inorgânicos: As₂O₃, Green 36, ZnS/CdS, Green 7, Cr₂O₃, PbCrO₄/PbSO₄, HgS, Sb₂O₃, SnO₂.

O procedimento de preparação utilizado foi o mesmo descrito no item anterior (3.10), com exceção da massa de amostra, que neste caso foi de 0,2 g.

3.12. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – Nebulizador V-Groove e acessório AGM-1.

Com a finalidade de se introduzir a amostra diretamente no plasma, foi preparada uma emulsão da amostra de PVAc na concentração de 2% m/m em água. A homogeneização desta mistura foi feita com auxílio de um *mixer*.

Foram adicionados 0,1 mg de cada analito (a partir de um padrão de 100 mg kg⁻¹ aquoso) em 100 mL da emulsão.

Foram preparados padrões de 2; 3 e 5 mg kg⁻¹, sobre a emulsão da amostra, e foi feita a determinação através da calibração por adição de padrão.

Para essa determinação foram utilizados: o acessório AGM, o qual introduz um fluxo de oxigênio no plasma, a câmara de nebulização Sturman Master e o nebulizador V-Groove.

Os parâmetros do equipamento se encontram em anexo (Anexo A -Tabela A4).

3.13. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – GF AAS

Foi preparada uma solução 2,5% m/m de PVAc em água deionizada com auxílio de um “*mixer*” para formação de uma emulsão homogênea e feita uma adição de padrão de Cu, com a finalidade de se obter uma concentração de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, para efeito de desenvolvimento da metodologia.

O modificador químico utilizado foi uma solução de nitrato de magnésio e nitrato de paládio, de tal forma que em cada análise a sua quantidade em uma alíquota de 5 μL (para cada 20 μL de amostra) fosse de 5 μg de Pd e 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Após a otimização dos parâmetros, foi feita uma curva analítica com padrões aquosos de cobre, nas concentrações: 0, 10, 20 e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, e feita a determinação deste elemento em três amostras, previamente analisadas por ICP OES e identificadas por PVAc, AB e AVm.

Foram pesados cerca de 0,6 g de amostra para uma massa final de emulsão aquosa de 25 g e feita a determinação de cobre nestas emulsões, antes e após adição de analito (adição para obtenção de uma solução 10 $\mu\text{g L}^{-1}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Termogravimétrica.

Avaliando-se o termograma mostrado na Figura 5, percebe-se que a amostra apresenta 3 etapas de decomposição. A primeira com ponto médio em 326°C e término aproximado em 380°C, mostra uma perda de cerca de 71% de massa. A segunda na faixa de 400 a 500°C e a terceira entre 500 e 600°, após a qual, praticamente não resta resíduo (cerca de 0,06%). Os resultados das duas primeiras etapas são concordantes com a literatura⁽²⁵⁾ para um perfil de decomposição de PVAc puro. A terceira etapa pode ser referente a aditivos orgânicos utilizados na formulação da amostra. Sendo assim, a menor temperatura possível para calcinação da amostra e eliminação da matéria orgânica é 600°C.

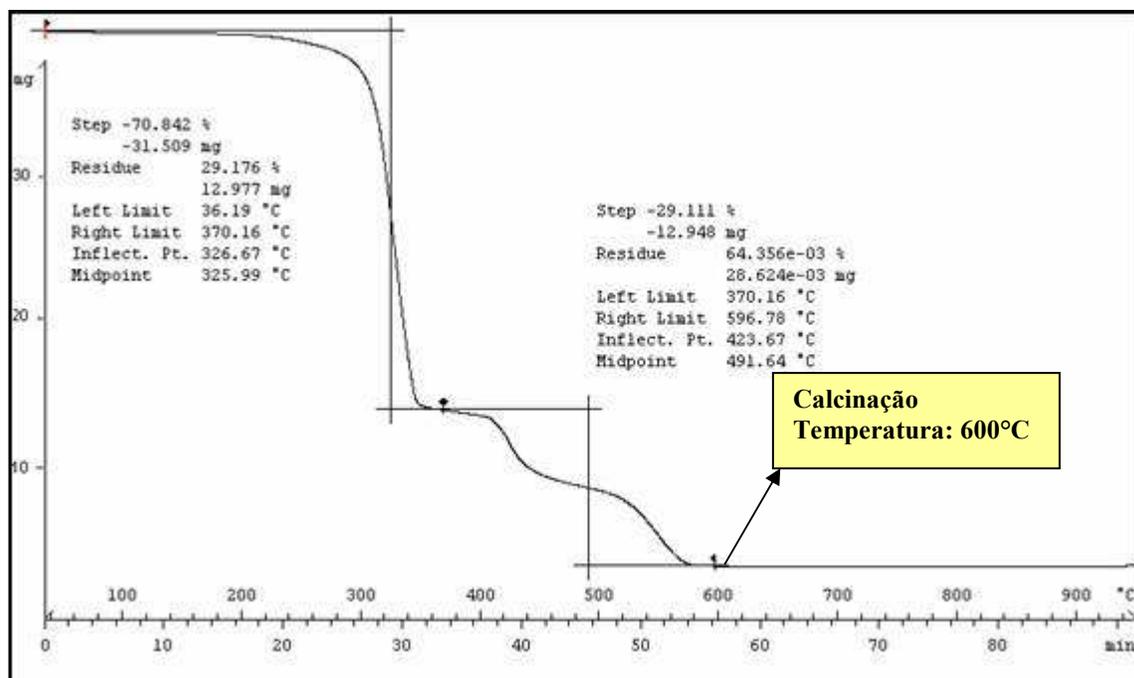


Figura 5: Termograma (TGA) para amostra de PVAc (resíduo após secagem) em atmosfera de ar.

Os principais gases liberados durante a degradação térmica do PVAc são: ácido acético (cerca de 87%), seguido de acetona e benzeno (cerca de 3% e 5%, respectivamente).⁽²⁵⁾

4.2. Análise por MEV-EDS

Observando-se os espectros mostrados na Figura 6, percebe-se que, após calcinação a 600°C, a amostra apresenta como principais componentes o Na, O e S e como constituintes minoritários, C, Al, Si e K. A partir desse resultado, pode-se supor que entre as cargas presentes no PVAc, estejam o sulfato de sódio, a sílica ou alumino silicato e carbonatos.

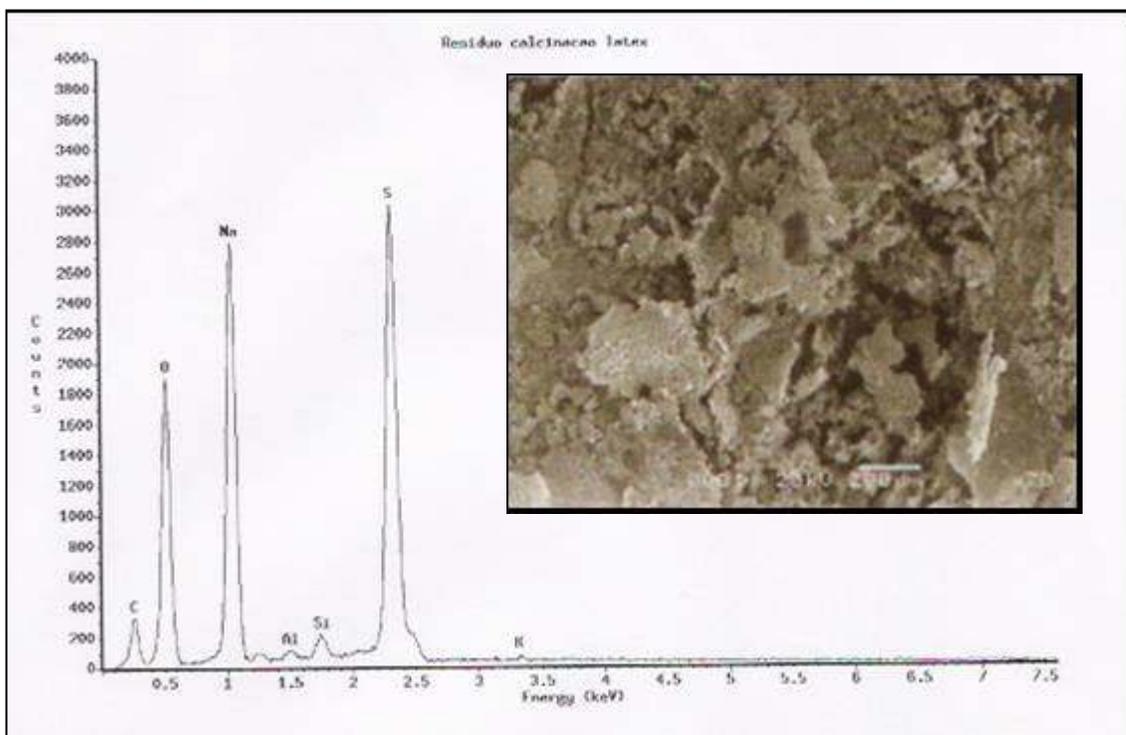


Figura 6: Espectro MEV-EDS para as cinzas (600°C)

4.3. Determinação das espécies inorgânicas (identificadas por MEV-EDS) por ICP OES

Para a quantificação dos íons inorgânicos identificados por MEV-EDS foram utilizadas as condições descritas no anexo A (Tabela A1).

Dependendo do tratamento ao qual a amostra foi submetida, foram obtidos diferentes resultados, os quais estão descritos a seguir.

4.3.1 Determinação dos elementos presentes na amostra

Com a análise por MEV-EDS foi possível identificar qualitativamente os elementos presentes no resíduo de calcinação e, baseando-se nesta informação, a concentração destes analitos foi determinada por ICP OES, com a finalidade de se conhecer a matriz da amostra estudada.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos nos dois modos de observação do equipamento, axial e radial, para Al, K, Na e S, após a calcinação e dissolução ácida.

Tabela 6: Resultados obtidos para os analitos presentes na amostra (média de triplicatas)

| Elemento | Visão axial | Desvio Padrão | Visão Radial(*) | Desvio Padrão |
|--------------------------------|--------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| Al (mg kg⁻¹) | 1,5 | 0,17 | 1,8 | 0,24 |
| K (mg kg⁻¹) | 1,0 | 0,01 | < LOQ | --- |
| Na (mg kg⁻¹) | 109,5 | 0,79 | 96,1 | 1,67 |
| S (mg kg⁻¹) | 140,1 | 3,61 | 149,4 | 3,58 |

Nota: (*) As medidas na visão radial foram feitas no equipamento ARL

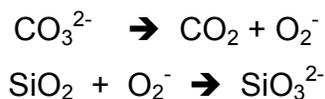
< LOQ = Abaixo do limite de quantificação para K, 5 mg L⁻¹

É possível observar que os resultados encontram-se na mesma faixa de ordem de grandeza ao se comparar as duas configurações do equipamento (visão radial e axial). Assim, podem-se utilizar os dois modos de observação para a determinação dos macro-constituintes obtidos no resíduo após a calcinação da amostra.

4.3.2. Fusão alcalina

Muitos materiais não são dissolvidos com ácidos minerais concentrados, mesmo a quente, entre eles a sílica, o óxido de alumínio e os aluminatos.⁽²⁶⁾ Como a análise por MEV-EDS mostrou a presença de Si e Al, foi feita uma fusão alcalina, utilizando-se carbonato de sódio como fundente, a fim de tornar o material solúvel em água.

Essa dissolução é possível, pois o carbonato fundido é uma excelente fonte de O^{2-} , que funciona como uma base de Lewis, e reage com a sílica (ácido de Lewis, que recebe os elétrons em orbitais vazios) formando um sal sódico com as espécies de interesse, o qual é solúvel em água.⁽²⁶⁾



A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para Al e Si, após o tratamento da amostra por fusão alcalina.

Tabela 7: Resultados obtidos para os metais identificados por MEV-EDS – Fusão alcalina (Visão Radial) (n=3)

| Elemento | Média | D. Padrão |
|---------------------------|-------|-----------|
| Al(mg kg ⁻¹) | 3,0 | 0,1 |
| Si (mg kg ⁻¹) | 9,4 | 0,4 |

Comparando-se os resultados obtidos para o alumínio (Tabelas 6 e 7), observa-se uma maior concentração deste analito, após a preparação por fusão alcalina, o que pode indicar a presença de óxido de alumínio ou aluminossilicato, os quais não são solúveis apenas com dissolução ácida (resultados da Tabela 6).

Assim, o método de fusão alcalina deve ser usado também para a determinação de silício, na forma de sílica, e sempre que houver a suspeita da presença de alumínio nas formas de óxido ou alumino silicatos.

4.4. Comparação entre os métodos de digestão da amostra (calcinação e digestão ácida em chapa)

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos com os diferentes métodos para a digestão da amostra de PVAc, expressos como recuperação dos analitos adicionados e os respectivos desvios padrão relativos.

Tabela 8: Resultados obtidos para os testes de adição e recuperação dos analitos para calcinação, digestão ácida a baixa temperatura e a alta temperatura.

| Elem. | Recuperação (%) Calcinação | Desvio Padrão (%) | Recuperação (%) Digestão ácida Baixa Temp. | Desvio Padrão (%) | Recuperação (%) Digestão ácida Alta Temp. | Desvio Padrão (%) |
|-------|-------------------------------|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|
| As | 66,8 | 5,7 | 81,4 | 5,2 | 87,9 | 10,3 |
| B | 81,6 | 8,1 | 84,1 | 7,0 | 86,1 | 24,4 |
| Cd | 10,3 | 2,6 | 52,1 | 2,9 | 67,6 | 10,6 |
| Cr | 23,6 | 8,4 | 75,6 | 3,9 | 73,5 | 8,5 |
| Cu | 59,1 | 2,6 | 56,2 | 4,0 | 71,3 | 6,1 |
| Fe | 57,3 | 13,4 | 64,3 | 3,6 | 102,1 | 7,5 |
| Hg | 1,9 | 0,6 | 70,7 | 4,0 | 16,1 | 3,8 |
| Ni | 42,7 | 8,3 | 59,3 | 7,4 | 68,3 | 9,6 |
| Pb | 60,0 | 3,1 | 59,5 | 3,1 | 20,4 | 19,6 |
| Sb | 35,3 | 5,9 | 78,2 | 4,6 | 76,0 | 8,4 |

O procedimento de calcinação não é adequado para a determinação simultânea de todos os elementos de interesse. Para Cd, Cr, Hg e Sb a recuperação foi baixa, devido à volatilização destes elementos. Outro fator a ser considerado é a formação de óxidos metálicos durante a calcinação, os quais não são solúveis em HCl, levando também a resultados de recuperação mais baixos que o esperado.

O procedimento de digestão ácida a baixa temperatura ⁽²⁴⁾ utiliza vários reagentes oxidantes para a degradação da matéria orgânica, empregando-se um aquecimento de, no máximo, 70°C, para que não ocorra a perda das espécies mais voláteis, como Hg. No entanto, como a matriz utilizada é de difícil digestão, foi necessário um tempo de tratamento da amostra de 24 horas e, mesmo após esse período, verificou-se a presença de resíduo carbonizado, o qual foi filtrado. Além disso, a grande quantidade de reagentes utilizada pode ser uma possível fonte de contaminação.

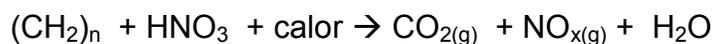
Observou-se que houve um aumento na % de recuperação para todas as espécies investigadas, em relação à preparação anterior (calcinação), no entanto, o tempo de análise foi elevado e também com este procedimento restou uma grande quantidade de material orgânico não digerido, o que pode ocasionar perdas devido à adsorção dos analitos pelas partículas sólidas.

O uso de condições mais drásticas, tais como, ácido sulfúrico e alta temperatura (250°C), levou a melhores resultados, no entanto, ainda inadequados para Cd, Pb e Hg. No caso do Pb, a baixa recuperação pode ser explicada pela formação de $PbSO_4$, composto insolúvel em solução aquosa, que fica retido no papel de filtro na etapa de filtração.

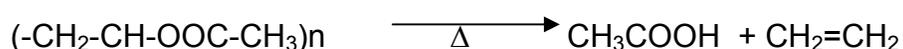
4.5. Digestão assistida por microondas (frasco fechado)

Com a finalidade de se obter uma recuperação quantitativa de todos os elementos em estudo, testou-se a digestão assistida por microondas em frasco fechado.

A digestão de material orgânico por esta técnica, com o uso de ácido nítrico, é obtida por meio da seguinte reação⁽²⁶⁾



Como a degradação térmica da amostra de PVAc leva à formação de ácido acético⁽²⁵⁾, de acordo com a reação a seguir, é possível esperar certa contribuição desta espécie na acidez residual após a digestão por microondas.



Alguns ácidos como nítrico, sulfúrico e perclórico, às vezes em combinação com peróxido de hidrogênio, têm sido usados para a solubilização de amostras orgânicas usando a radiação microondas. O uso de ácido nítrico é preferível, pela sua compatibilidade com métodos instrumentais, segurança e facilidade de purificação⁽¹⁰⁾. Alguns trabalhos mostram o uso desta técnica de digestão para materiais poliméricos, tais como: poliestireno, polietileno, cloreto de polivinila e polipropileno^(10-12,14), mas existe uma falta de dados para polímeros em emulsão.

De acordo com Perring *et al.*⁽¹¹⁾ uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico e peróxido de hidrogênio foi eficiente para a digestão de material polimérico, exceto para poliestireno, para o qual o tratamento necessitou somente de ácido nítrico. No caso do PVAc, a primeira mistura, acima citada, também não foi eficiente, pois sobrou uma grande quantidade de resíduo, observando-se a carbonização da amostra. No entanto, não foi feita uma otimização de parâmetros do digestor de microondas, pois a utilização apenas de ácido nítrico foi adequada, além do que, não é aconselhável a utilização de ácido sulfúrico em frasco fechado, visto que o seu ponto de ebulição ultrapassa o ponto de fusão do Teflon^{®(10)}. Nestes casos, o uso de sensor de temperatura é aconselhável.

Os parâmetros otimizados para a digestão do PVAc por microondas foram: massa de amostra (0,1-0,5 g), volume de ácido nítrico (5-10 mL) e volume de água (0-4 mL), com a finalidade de se obter a maior massa de amostra possível,

levando a limites de quantificação (LOQ) mais baixos, com o menor volume de ácido. Durante os testes de otimização, foi utilizado um sensor de pressão, com a pressão limitada em 30 bar. O volume mínimo utilizado foi de 8 mL, pois é o necessário para que o sensor de temperatura opere. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9 e os parâmetros avaliados encontram-se na Tabela 2, na Parte Experimental.

Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos (% recuperação) para os diferentes ensaios com digestão assistida por microondas.

| Elem. | Recup(%) Teste 1 (0,1 g) | Desvio Padrão (%) | Recup(%) Teste 2 (0,2 g) | Desvio Padrão (%) | Recup(%) Teste 4 (0,5 g) | Desvio Padrão (%) | Recup(%) Teste 5 (0,5 g) (5ml HNO ₃) | Desvio Padrão (%) |
|-----------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| As | 93,6 | 0,5 | 102,9 | 5,5 | 107,0 | 1,5 | 106,9 | 2,5 |
| B | 96,6 | 5,8 | 97,2 | 2,2 | 98,5 | 2,0 | 102,6 | 0,5 |
| Cd | 100,1 | 3,1 | 101,3 | 6,1 | 98,2 | 1,0 | 104,1 | 1,0 |
| Cr | 99,2 | 7,7 | 101,7 | 4,2 | 101,3 | 1,0 | 102,9 | 1,5 |
| Cu | 110,1 | 5,2 | 101,8 | 3,2 | 107,5 | 1,0 | 99,7 | 1,0 |
| Fe | 108,4 | 8,1 | 104,2 | 3,8 | 102,5 | 1,0 | 102,8 | 1,0 |
| Hg | 102,9 | 1,5 | 108,0 | 5,5 | 101,3 | 1,3 | 107,5 | 2,0 |
| Ni | 102,3 | 5,6 | 99,1 | 5,1 | 97,3 | 1,0 | 102,3 | 1,0 |
| Pb | 92,9 | 3,7 | 106,8 | 7,3 | 96,1 | 1,5 | 101,5 | 0,5 |
| Sb | 96,1 | 2,2 | 101,0 | 4,9 | 96,8 | 0,5 | 106,1 | 1,0 |

Foi feito um teste (Teste 3, não apresentado na Tabela 9) utilizando-se 0,4 g de amostra, 8 mL de HNO₃ e 4 mL de água, observando-se visualmente que a digestão foi completa. Entretanto, não foram feitos ensaios de recuperação dos analitos, preferindo-se avaliar uma massa maior de amostra (0,5 g), com a qual a digestão foi completa. No entanto, a pressão gerada foi alta, o que foi verificado no momento da abertura dos frascos e também na interrupção da aplicação de microondas pelo aparelho (pressão máxima 30 bar). Além disso, a solução final apresentou coloração marrom esverdeada, devido à grande quantidade de NOx

dissolvido, a qual somente se tornou incolor após a diluição, com a liberação de fumos de coloração marrom. Em vista deste fato, testou-se um volume menor de HNO_3 (5 mL).

Após os ensaios, verificou-se que as condições ótimas para a digestão da amostra de PVAc são: 0,5 g de amostra, 5 mL de ácido nítrico e 3 mL de água. Nestas condições, foi feita a análise de CCR (conteúdo de carbono residual) na solução digerida, pois a presença de compostos orgânicos pode diminuir o desempenho do ICP OES, devido ao aumento do sinal de fundo. O procedimento escolhido levou a um valor de CCR menor que 0,1%, obtendo-se recuperações quantitativas para todos os elementos.

4.5.1. Determinação potenciométrica da acidez residual

A hipótese de que o ácido acético (HAc), formado durante a degradação do PVAc, permanece como acidez residual após a digestão por microondas foi verificada através das análises por potenciometria e cromatografia iônica da solução digerida.

No Anexo B encontram-se as curvas de titulação para as soluções padrão de ácido nítrico (Figura B1) e ácido nítrico + ácido acético (Figura B2), além das curvas para as amostras solubilizadas (Figuras B3 a B5).

Pode-se perceber que na solução do branco (Figura B5) a concentração de ácido nítrico é a mesma que no padrão (Figura B1), ou seja 8,8%, e a curva potenciométrica apresentou apenas uma inflexão. Já para as soluções após digestão a curva apresentou duas inflexões, com o mesmo perfil da mistura padrão HNO_3 + HAc (Figura B2). O ácido nítrico, por ser um ácido mais forte, é neutralizado em pH mais baixo do que o ácido acético, ou seja, a primeira inflexão é referente à sua neutralização e a segunda é referente ao ácido acético. Esses pontos de inflexão foram confirmados com a adição de padrão sobre a solução e verificação do aumento de titulante gasto em cada um deles.

As soluções digeridas apresentaram as seguintes composições ácidas:

- Amostra Digerida 1 (programa PVA4): HNO_3 = 14,4% e Ácido Acético = 0,6%.
- Amostra Digerida 2 (programa PVA5): HNO_3 = 7,8% e Ácido Acético = 0,3%.

Esses resultados mostram que, independentemente do programa de digestão utilizado (o programa PVA5, mostrado na Tabela 5, é mais vigoroso), a acidez residual é a mesma. Vale lembrar que para a solução da “Amostra digerida 2” a diluição foi o dobro que na “Amostra digerida 1”.

4.5.2. Determinação da acidez residual por Cromatografia Iônica

Após a diluição adequada de cada uma das soluções (padrão e amostra) foi feita a análise cromatográfica, por cromatografia iônica, para a determinação de ânions, conforme mostra a Figura 7.

Confirmou-se a presença de ácido acético na solução, após digestão por microondas, em um teor de 0,26%, concordante com aquele obtido por titulação potenciométrica, além de se verificar a formação de nitrito na solução digerida.

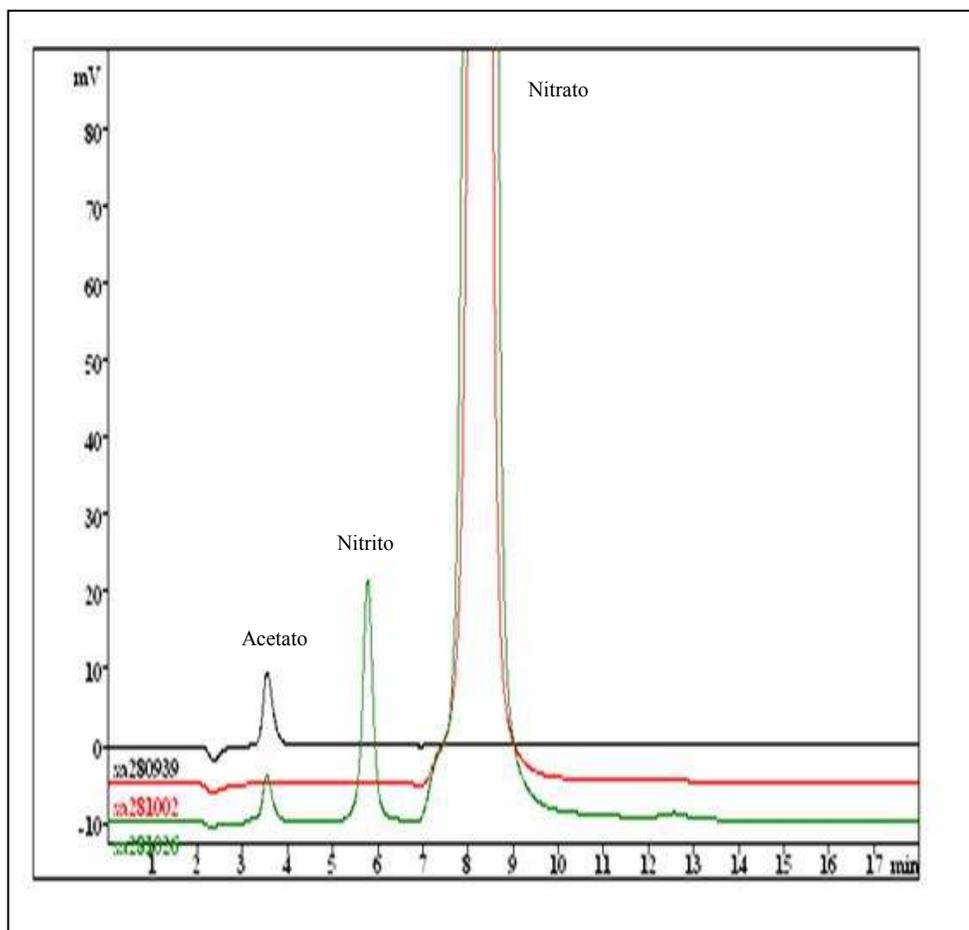


Figura 7: Cromatogramas obtidos para padrão de HNO_3 - 175 mg L^{-1} (curva em vermelho), padrão HAc - 40 mg L^{-1} (curva em preto) e para “Amostra Digerida 2” após diluição de 100 vezes (curva em verde).

4.6. Figuras de Mérito

Foram construídas curvas analíticas para todos os elementos (em ácido nítrico 10 % m/v) e os coeficientes de correlação foram avaliados.

A precisão foi verificada analisando-se 10 replicatas da amostra de PVAc, nas condições otimizadas: digestão assistida por microondas, 0,5 g de amostra, 5 mL de ácido nítrico e 3 mL de água.

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram obtidos como 3 vezes e 10 vezes o desvio padrão do branco, respectivamente^(11,27). Os resultados encontram-se na Tabela 10, que inclui também aqueles obtidos para Ba, Bi, Se e Sn. Estes elementos foram incluídos durante o desenvolvimento do trabalho, uma

vez que existem legislações específicas para as amostras analisadas, colas, e também para amostras de goma de mascar com base PVAc, conforme descrito no capítulo 1 deste trabalho. Para atender essas normas foi necessário um desenvolvimento posterior para estes 4 elementos.

Tabela 10: Resultados obtidos para as Figuras de Mérito.

| Elemento | Coefficiente de correlação | % Recuperação | Desvio Padrão (%) | LOD (mg kg ⁻¹) | LOQ (mg kg ⁻¹) |
|-----------------------|----------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| As(I) 188,980 | 0,999816 | 104,7 | 2,9 | 0,045 | 0,151 |
| B(I) 249,772 | 0,999792 | 102,6 | 1,4 | 0,025 | 0,085 |
| Cd(II) 214,439 | 0,999979 | 100,9 | 4,1 | 0,002 | 0,007 |
| Cr(II) 267,716 | 0,999973 | 101,8 | 2,2 | 0,001 | 0,003 |
| Cu(I) 324,754 | 0,999944 | 99,7 | 1,0 | 0,022 | 0,072 |
| Fe(II) 259,940 | 0,999943 | 102,5 | 2,0 | 0,004 | 0,015 |
| Hg(I) 184,887 | 0,999914 | 104,6 | 5,1 | 0,011 | 0,038 |
| Ni(II) 231,604 | 0,999984 | 100,5 | 2,5 | 0,003 | 0,011 |
| Pb(II) 220,353 | 0,999994 | 98,4 | 3,7 | 0,015 | 0,050 |
| Sb(I) 206,834 | 0,999956 | 104,6 | 1,6 | 0,088 | 0,294 |
| Sn(I) 283,998 | 0,999812 | 103,7 | 1,1 | 0,029 | 0,096 |
| Bi(I) 206,163 | 0,999938 | 103,6 | 1,9 | 0,002 | 0,008 |
| Ba(II) 585,367 | 0,999506 | 100,3 | 1,1 | 0,002 | 0,005 |
| Se(I) 203,985 | 0,999268 | 105,1 | 1,7 | 0,034 | 0,115 |

A linearidade das curvas de calibração foi excelente, onde todos os coeficientes de correlação ficaram acima de 0,999.

A repetibilidade das medidas (Desvio Padrão %) baseada em 10 replicatas, ficou entre 1,0 e 5,1%, relativo, que é uma faixa de valores considerada adequada.

A exatidão do método, baseada em fatores de recuperação dos elementos adicionados, considerando a falta de material de referência certificado de PVAc, ficou entre 98 e 105 %, o que é considerada uma recuperação quantitativa.

O limite de detecção (LOD), expresso como 3 vezes o desvio padrão do branco, ficou entre 0,001 e 0,088 mg Kg⁻¹ e o limite de quantificação (LOQ), como sendo 10 vezes o desvio padrão do branco, ficou entre 0,003 e 0,294 mg kg⁻¹.

4.7. Análise de amostras de cola (Base PVAc)

A análise das amostras de cola sem adição de analito (Tabela 11) mostrou que os valores para as concentrações encontram-se abaixo dos limites de quantificação (LOQ), exceto para o ferro. É importante ressaltar que o LOQ foi multiplicado pelo fator de diluição⁽¹¹⁾ das amostras (100 vezes).

Foram feitos testes de adição e recuperação dos elementos (com adição de 0,1 mg de cada analito) e os resultados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 11: Resultados obtidos para as amostras de cola.

| Elemento | SC (mg/Kg⁻¹) | BI (mg/Kg⁻¹) | GR (mg/Kg⁻¹) | LOQ (mg/Kg⁻¹) | LOQ * FD (mg/Kg⁻¹) |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| As(I) 188,980 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,15 | 15,1 |
| B(I) 249,772 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,09 | 8,5 |
| Cd(II) 214,439 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,01 | 0,7 |
| Cr(II) 267,716 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,003 | 0,3 |
| Cu(I) 324,754 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,07 | 7,2 |
| Fe(II) 259,940 | 4,1 | 6,9 | < LOQ | 0,02 | 1,5 |
| Hg(I) 184,887 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,04 | 3,8 |
| Ni(II) 231,604 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,01 | 1,1 |
| Pb(II) 220,353 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,05 | 5,0 |
| Sb(I) 206,834 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,29 | 29,4 |

Nota: < LOQ = abaixo do limite de quantificação e FD = fator de diluição de 100 vezes.

Tabela 12: Resultados obtidos para o fator de recuperação (%) dos analitos nas amostras de cola.

| Elemento | GR (%) | SC (%) | BI (%) |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| As(I) 188,980 | 99,3 | 95,3 | 94,2 |
| B(I) 249,772 | 100,0 | 93,8 | 94,1 |
| Cd(II) 214,439 | 96,0 | 88,2 | 89,2 |
| Cr(II) 267,716 | 100,0 | 93,2 | 95,4 |
| Cu(I) 324,754 | 98,3 | 89,7 | 94,3 |
| Fe(II) 259,940 | 100,5 | 98,5 | 93,3 |
| Hg(I) 184,887 | 93,4 | 103,2 | 101,9 |
| Ni(II) 231,604 | 96,1 | 88,1 | 90,8 |
| Pb(II) 220,353 | 95,2 | 87,1 | 90,6 |
| Sb(I) 206,834 | 97,0 | 90,1 | 87,5 |

Os fatores de recuperação obtidos ficaram entre 87 e 103%, considerados adequados segundo parâmetros de avaliação US EPA ⁽²⁷⁾ que aceitam a faixa de recuperação para adição de analito pré-digestão entre 75 e 125%.

4.8. Otimização de parâmetros instrumentais

As intensidades de emissão observadas para as linhas espectrais de um dado elemento são afetadas por uma série de parâmetros, os quais variam para os diferentes tipos de matrizes. Desta forma, é importante estabelecer as condições ótimas de operação para a amostra específica a ser analisada.⁽²⁷⁾

Na otimização dos parâmetros do ICP OES, inicialmente foi feita a escolha adequada dos comprimentos de onda, evitando a sobreposição de linhas espectrais interferentes. Outros parâmetros importantes avaliados foram: potência da radiofrequência aplicada (RF) e o fluxo do gás de nebulização.⁽²⁷⁾

4.8.1. Escolha dos comprimentos de onda

Foram selecionados 3 comprimentos de onda (linhas analíticas) de cada elemento a ser determinado, considerando-se as possíveis interferências espectrais. Isto pode ser feito com a ajuda do software do equipamento, o qual

indica, dentro da resolução do comprimento de onda permitida, quais elementos podem se sobrepor ao elemento a ser determinado. Entende-se por interferência espectral, erros na determinação da concentração do analito devido às diferenças do sinal de fundo entre as amostras e os padrões e sobreposições parciais ou totais de linhas de emissão diferentes daquela de interesse.⁽¹⁸⁾

Uma linha analítica é observada centralizando a “janela espectral” no comprimento de onda (λ_a) desta linha no espectro, sendo que esta janela isola uma banda de comprimento de onda, compreendida entre $\lambda_a \pm \Delta\lambda$. A radiação nesta banda consiste do sinal analítico, mais o sinal de fundo, que é um sinal contínuo obtido quando o plasma é alimentado por água pura ou por um meio que represente a matriz da amostra.⁽¹⁸⁾

Desta forma, entende-se por interferência espectral todas as contribuições que elevam o sinal deste espectro contínuo, as quais podem ser classificadas por:

- “Stray light” (radiação difusa): emissões de comprimentos de ondas que chegam ao detector, comuns com altas concentrações dos elementos Ca, Mg, Fe, Na, K e Al e radiação dispersa provenientes de reflexão ou espalhamento dos componentes óticos, sujeiras ou ranhuras nestes componentes.^(18,28)
- Linhas com alargamento, provocadas por constituintes da amostra. Um exemplo é o alargamento das linhas de emissão do Ca 393,4 nm e 396,8nm, interferindo na linha de emissão do Al em 396,2nm.
- Linhas espectrais e bandas moleculares provenientes da atmosfera e do solvente, referentes à emissão de espécies atômicas ou moleculares, tais como, OH 281,0 - 294,5 nm e 306,0 – 324,5 nm, NH 302,2 – 380,4nm e NO 195,6 – 345,9 nm.⁽²⁸⁾

As interferências acima citadas podem ser corrigidas por meio do software (correção de fundo) e preparando padrões com a mesma matriz das amostras, no entanto, o maior problema ocorre quando linhas espectrais emitidas por íons ou átomos, presentes na amostra, se sobrepõem totalmente à linha do analito.⁽¹⁸⁾ Desta forma, a escolha de um comprimento de onda para

a análise de determinado elemento, deve considerar, não só a linha de maior sensibilidade, como também os outros possíveis elementos presentes na amostra e a possibilidade de sobreposição do sinal analítico entre essas espécies.

Nas figuras 8 e 9 encontram-se exemplos das telas de seleção do comprimento de onda (sem e com sobreposição, respectivamente, de linhas de emissão) do ICP OES Varian ES-720. Para esta seleção foi considerada a linha de emissão de maior sensibilidade, sem sobreposição de nenhum dos outros 13 analitos. Para elementos nos quais não foi possível selecionar uma linha de emissão sem nenhuma sobreposição optou-se por aquela de elementos não muito comuns, como Ta, Eu, Re.

Quando foi verificada a presença de alguma linha de emissão de interesse relativamente próxima àquela selecionada, mas dentro da resolução do equipamento, foram feitas análises em dois ou mais comprimentos de onda diferentes, com a finalidade de se comprovar a não interferência da linha em questão. A resolução depende da faixa espectral considerada, mas em média para a região do UV é < 9 pm e para a região do visível < 20 pm.

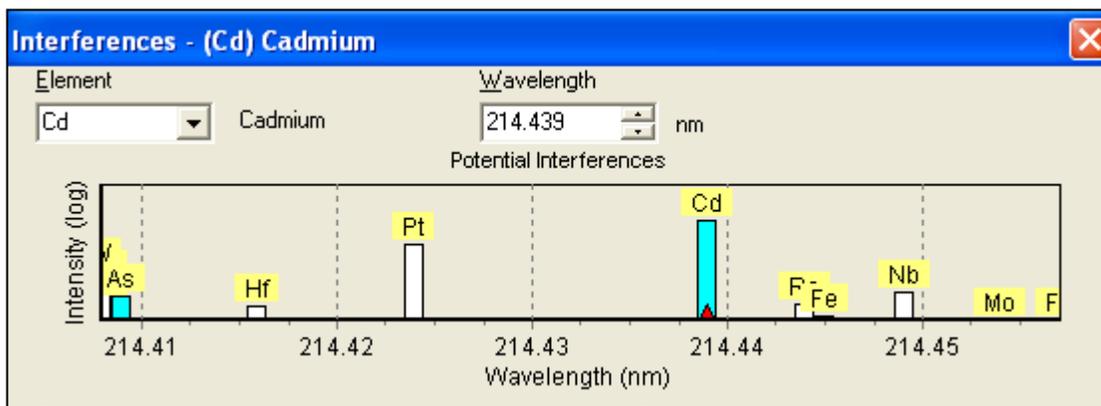


Figura 8: Ambiente espectral para linha de emissão do Cd 214,439 nm.

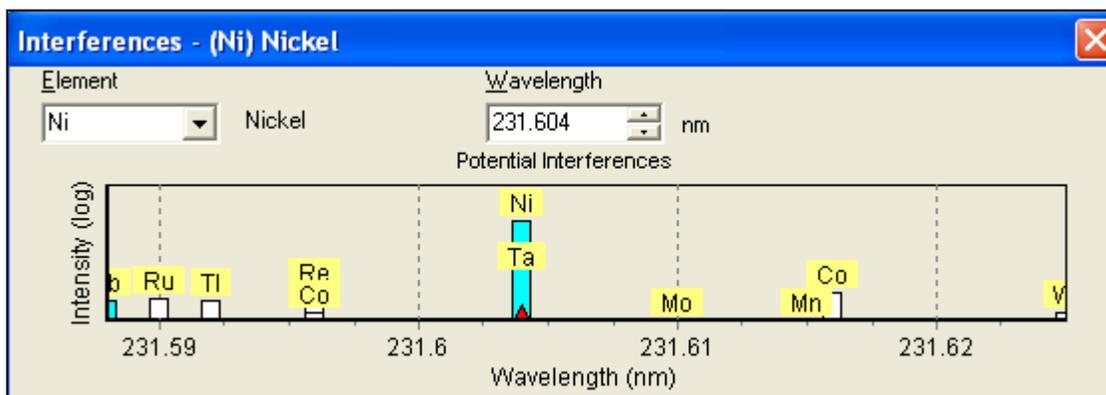


Figura 9: Ambiente espectral para linha de emissão do Ni 231,604 nm, com sobreposição da linha do Tântalo no mesmo comprimento de onda.

Para a escolha do comprimento de onda foram analisados os seguintes parâmetros:

- Linearidade da curva analítica: (R^2) e erros nas concentrações calculadas;
- Razão sinal analítico/ sinal de fundo (SBR – signal background ratio)^(29,30), que é a intensidade do analito dividida pela intensidade do branco.

Na Tabela 13 encontram-se os resultados obtidos para R^2 e SBR em todos os comprimentos de onda avaliados.

Tabela 13: Resultados obtidos para seleção dos comprimentos de onda

| Elemento | λ (nm) | R^2 | SBR |
|-----------|----------------|----------|--------------|
| As | 188,980 | 0,999964 | 52,8 |
| As | 193,696 | 0,999943 | 63,5 |
| As | 234,984 | 0,999994 | 2,1 |
| B | 182,577 | 0,999968 | 143,4 |
| B | 249,772 | 0,999955 | 481,8 |
| B | 249,678 | 0,999937 | 404,0 |
| Cd | 214,439 | 0,999907 | 592,9 |
| Cd | 226,502 | 0,999909 | 851,7 |
| Cd | 326,105 | 0,998415 | 6,6 |
| Cr | 205,560 | 0,999977 | 220,5 |
| Cr | 267,716 | 0,999974 | 393,7 |
| Cr | 283,563 | 0,999993 | 168,3 |
| Cu | 222,778 | 0,999976 | 63,6 |

| | | | |
|-----------|----------------|----------|---------------|
| Cu | 324,754 | 0,999946 | 61,2 |
| Cu | 327,395 | 0,999974 | 283,6 |
| Fe | 234,350 | 0,99997 | 34,1 |
| Fe | 238,204 | 0,999888 | 90,7 |
| Fe | 259,940 | 0,999967 | 77,6 |
| Hg | 184,887 | 0,99999 | 131,2 |
| Hg | 194,164 | 0,999988 | 82,3 |
| Hg | 253,652 | 0,999973 | 42,6 |
| Ni | 216,555 | 0,999954 | 143,5 |
| Ni | 230,299 | 0,999945 | 534,3 |
| Ni | 231,604 | 0,999944 | 127,7 |
| Pb | 217,000 | 0,999805 | 20,0 |
| Pb | 220,353 | 0,999959 | 30,0 |
| Pb | 283,305 | 0,999797 | 17,0 |
| Sb | 194,975 | 0,999814 | 11,2 |
| Sb | 206,834 | 0,999949 | 28,0 |
| Sb | 252,852 | 0,998444 | 1,6 |
| Sn | 189,925 | 0,997458 | 24,4 |
| Sn | 283,998 | 0,999812 | 140,7 |
| Bi | 222,821 | 0,978593 | 21,4 |
| Bi | 223,061 | 0,977599 | 34,2 |
| Bi | 206,163 | 0,999938 | 398,1 |
| Ba | 585,367 | 0,999506 | 5325,2 |
| Ba | 455,403 | 0,999812 | 2203,9 |
| Ba | 493,408 | 0,999788 | 2123,7 |
| Ba | 233,527 | 0,999586 | 2019,0 |
| Se | 196,026 | 0,999263 | 50,8 |
| Se | 203,985 | 0,999268 | 60,3 |
| Se | 185,457 | 0,99900 | 15,8 |

Foram destacados em negrito, na tabela, os comprimentos de onda que forneceram uma melhor relação sinal analítico/ sinal de fundo e, portanto, uma melhor sensibilidade para as medidas.

4.8.2. Otimização da pressão de nebulização e da potência da RF

A vazão de nebulização é determinado pela pressão aplicada, a qual é ajustada manualmente, com o auxílio de uma válvula reguladora. Com a variação da pressão do gás carregador, pode-se variar o fluxo de argônio através do

nebulizador, da câmara de nebulização e do tubo injetor da tocha. Nestes testes, a vazão da bomba foi mantida constante.

Para a otimização da pressão de nebulização e da potência da RF, foram considerados os seguintes parâmetros:

- Razão sinal analítico /sinal de fundo (SBR) para a linha de emissão do manganês, a 257,610 nm.⁽²⁷⁾
- Robustez, que é um parâmetro utilizado por muitos pesquisadores⁽¹⁷⁻²⁰⁾ para a otimização do ICP OES e é calculada através da razão entre a linha de emissão iônica do Mg (280,270 nm) e a sua linha de emissão atômica (285,213 nm), ou seja Mg II/Mg I.⁽²⁹⁾

O termo robustez foi proposto para representar a eficiência da transferência de energia e a resposta do plasma às mudanças nas condições de atomização e excitação e na composição química, devido à mudanças da solução aspirada⁽³¹⁾

Quando a relação Mg II/ Mg I é maior ou igual a 10,^(30,32) ou para alguns autores^(19,33) maior que 8, pode-se considerar que existe um equilíbrio no plasma e este está trabalhando sob condições robustas.

De acordo com Silva *et al.*,⁽³³⁾ o ICP OES com *end-on gas interface* (fluxo de argônio introduzido frontalmente na extremidade do plasma) apresenta valores mais baixos para a relação Mg II / Mg I quando comparados aos resultados obtidos com um equipamento com *shear gas interface* (fluxo de argônio introduzido perpendicularmente na extremidade do plasma). Desta forma, para efeito de comparação, foi feito o mesmo procedimento de otimização em um equipamento com esta configuração. Os parâmetros instrumentais dos dois equipamentos encontram-se descritos na Tabela 14 e os resultados encontram-se nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 14: Parâmetros instrumentais dos equipamentos de ICP OES

| Parâmetro | Perkin Elmer | Varian |
|--|------------------------|-----------------------|
| Modelo | Optima 3000 DV | ES-720 |
| Potência da RF (W) | 900 - 1400 | 900 – 1400 |
| Fluxo nebulização (L min ⁻¹) | 0,55 – 0,90 | 0,55 – 0,90 (*) |
| Fluxo auxiliar de argônio (L min ⁻¹) | 0,5 | 1,5 |
| Fluxo do gás do plasma (L min ⁻¹) | 15 | 15 |
| Diâmetro interno do tubo injetor (mm) | 2,0 (tubo de cerâmica) | 2,4 (tubo de quartzo) |
| Detector | SCD | CCD |
| Interface | <i>Shear gas</i> | <i>End-on gas</i> |

(*) Ajustado variando-se a pressão de 160 – 260 kPa

Um importante componente da tocha é o diâmetro interno do tubo injetor, o qual é diretamente proporcional ao tempo de residência das partículas no plasma. É esperado um aumento na robustez quando é utilizado um tubo injetor mais largo (> 2 mm).⁽³⁴⁾

Se todos os outros parâmetros entre os dois instrumentos fossem iguais era esperada uma maior robustez para o equipamento da Varian, no qual o diâmetro do tubo interno utilizado foi maior, no entanto, isso não foi observado.

Tabela 15: Resultados obtidos para a otimização da potência do plasma (Varian x Perkin Elmer).

| RF (W) | MgII/MgI (Varian) | SBR (Varian) | MgII/MgI (Perkin) | SBR(Perkin) |
|-------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------|
| 900 | 4,0 | 4020 | 8,2 | 1628 |
| 1000 | 4,5 | 4259 | 9,4 | 1253 |
| 1100 | 4,7 | 4319 | 9,9 | 1004 |
| 1200 | 5,2 | 4385 | 10,1 | 1289 |
| 1300 | 5,4 | 4041 | 10,5 | 1275 |
| 1400 | 5,6 | 3454 | 10,7 | 970 |

Tabela 16: Resultados obtidos para a otimização da pressão/fluxo do nebulizador (Varian x Perkin Elmer).

| L min ⁻¹ | Pressão kPa | MgII/MgI (Varian) | SBR (Varian) | MgII/MgI (Perkin) | SBR Perkin |
|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------|
| 0,90 | 260 | 4,7 | 3675 | 5,8 | 754 |
| 0,83 | 240 | 5,0 | 3907 | 7,0 | 953 |
| 0,76 | 220 | 5,2 | 4331 | 8,5 | 1191 |
| 0,73 | 210 | 5,2 | 4385 | 9,1 | 1252 |
| 0,69 | 200 | 5,1 | 4389 | 10,1 | 1289 |
| 0,62 | 180 | 4,7 | 4323 | 11,5 | 1081 |
| 0,55 | 160 | 3,8 | 3614 | 12,5 | 1723 |

Nota: É importante ressaltar que a cada troca de parâmetros esperou-se 15 minutos para estabilização do plasma na nova condição.

O valor para o fluxo de nebulização que mostrou melhor relação MgII/MgI e SBR foi 0,73 L min⁻¹ (210 kPa) para o equipamento Varian e 0,55 L min⁻¹ para o equipamento Perkin Elmer.

O valor para a potência do plasma que mostrou melhor relação MgII/MgI e SBR foi 1200 W, para ambos os equipamentos.

Os resultados obtidos foram coerentes com aqueles obtidos por Silva *et al.*⁽³³⁾, trabalhando com leite bovino. A razão MgII/MgI, para a interface *shear gas* diminui com o aumento da pressão de nebulização e redução da potência aplicada. Neste trabalho, o maior valor para a relação MgII/MgI no equipamento Varian foi de 6,1 e o menor de 4,2, enquanto que os maiores valores obtidos para o equipamento Perkin Elmer foram acima de 11.

Silva *et al.*⁽³¹⁾ mostraram que as razões Mg II/ Mg I obtidas devem ser multiplicadas por um fator de 1,8 para corrigir as intensidades de resposta considerando-se o uso de uma grade Echelle (Varian) e um detector de estado sólido (CCD), desta forma, os valores se aproximam daqueles esperados teoricamente (de 8 a 10), conforme mostram os gráficos nas figuras 10 e 11. Esse fator de correção foi previamente estabelecido por Dennaud *et al.*⁽³²⁾ e a explicação

para essa correção é que em uma grade Echelle a eficiência da difração é dependente da localização da linha dentro da ordem e as duas linhas de Mg podem estar localizadas em ordens adjacentes ou em locais diferentes dentro de uma mesma ordem sendo, desta forma, necessária uma correção para compensar a diferença de resposta.

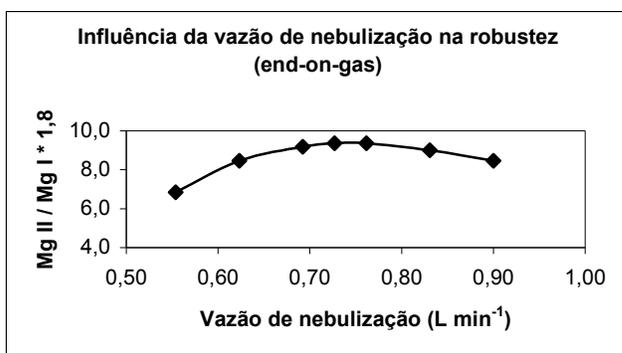


Figura 10: MgII / MgI * 1,8 em função da vazão de nebulização

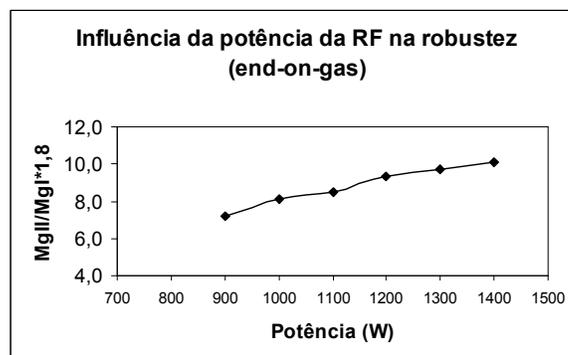


Figura 11: MgII / MgI * 1,8 em função da potência

4.9. Testes com padrão interno

O método de padronização interna é utilizado para compensar os efeitos de mudanças de intensidade devidos a efeitos de matriz da amostra, melhorando, desta forma, a precisão e a exatidão da determinação.

Como a matriz da amostra neste trabalho, após digestão assistida por microondas, apresentou uma concentração ácida elevada e de acordo com Brenner.⁽¹⁹⁾ essa matriz pode provocar interferências, principalmente no sistema axial, foram feitos testes com e sem a presença de padrão interno.

Foi determinada a acidez residual, após digestão assistida por microondas (diluição final para 25 mL), em duas soluções, provenientes de frascos de digestão distintos, e os resultados obtidos para a acidez, expressa em ácido nítrico, foram de 15,1% e 14,7%, com valor médio de 14,9%.

Segundo Brenner⁽¹⁹⁾ os efeitos de interferência da matriz ácida se mostram das seguintes formas: a) na geração do aerossol e diminuição da introdução de amostra, devido ao aumento de viscosidade, b) devido às mudanças nas

condições de atomização e excitação, c) devido às mudanças na distribuição de tamanho das gotas do aerossol. A supressão do sinal devido à presença de HCl ou HNO₃ acima de 10% é mais pronunciada no sistema axial, sendo assim, o autor sugere o uso de padrões internos para melhorar a recuperação. Desta forma, foi testado o uso de padrões internos de calibração, contra padrões aquosos. Como padrões internos foram utilizados os elementos Sc e Y, em uma concentração de 1 mg L⁻¹.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos com a utilização de Y e Sc, como padrões internos, comparados com aqueles obtidos sem adição de padrão interno (sem PI), na recuperação dos analitos em estudo.

Tabela 17: Resultados para ensaios com padrão interno.

| Elemento | Sem PI | | Sc | | Y | |
|------------------------|--------|-----------|------|-----------|-----|-----------|
| | RSD | Recup (%) | RSD | Recup (%) | RSD | Recup (%) |
| As 193.696 | 1,3 | 94,6 | 2,3 | 92,8 | 2,3 | 93,1 |
| B 249.772 | 1,6 | 79,6 | 4,6 | 77,5 | 3,9 | 74,7 |
| Cd 226.502 | 1,8 | 94,0 | 3,6 | 94,3 | 3,1 | 91,7 |
| Cr 267.716 | 1,8 | 98,5 | 3,3 | 98,7 | 3,0 | 97,3 |
| Cu 327.395 | 1,4 | 99,2 | 3,2 | 98,7 | 2,5 | 97,6 |
| Fe 238.204 | 2,9 | 106,1 | 4,3 | 106,3 | 4,1 | 104,1 |
| Hg 184.887 | 4,5 | 94,6 | 10,0 | 91,9 | 6,4 | 94,0 |
| Ni 230.299 | 1,0 | 97,8 | 1,3 | 97,2 | 0,5 | 95,6 |
| Pb 220.353 | 3,1 | 92,0 | 4,7 | 91,4 | 4,5 | 90,0 |
| Sb 206.834 | 2,8 | 90,4 | 5,2 | 90,7 | 3,5 | 86,3 |
| Ba (II) 585.367 | 1,6 | 96,9 | 2,9 | 97,1 | 2,2 | 95,0 |
| Bi (I) 206.163 | 2,6 | 98,0 | 3,6 | 98,4 | 3,7 | 94,4 |
| Se (I) 203.985 | 3,1 | 92,2 | 3,6 | 91,9 | 0,8 | 90,4 |
| Sn (I) 283.998 | 2,0 | 89,2 | 2,9 | 90,7 | 2,1 | 87,9 |

Os resultados obtidos não mostraram diferença significativa, isto é, as diferenças se encontram dentro da faixa do RSD, entre as recuperações com e sem o uso de padrão interno. Uma possível explicação é que ao se utilizar o plasma em condições robustas⁽¹⁹⁾ os efeitos da matriz (como a presença de ácidos minerais) são minimizados.

Para a avaliação estatística foi utilizado o software Minitab e foram comparados os intervalos de confiança entre os resultados para cada elemento e o *Pvalue* da Tabela Anova. O resumo dos resultados obtidos encontra-se na Tabela 18. Os testes completos, bem como a explicação sobre o *P-value*, encontram-se no Anexo D.

Tabela 18: Valores de *Pvalue* (Anova) – Se $P > 0,05 \rightarrow$ Aceita-se a hipótese da igualdade das médias

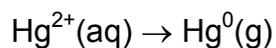
| Elemento | Pvalue |
|-------------------|---------------|
| As 193,696 | 0,401 |
| B 249,772 | 0,216 |
| Ba 585,367 | 0,471 |
| Bi 206,163 | 0,317 |
| Cd 226,502 | 0,453 |
| Cr 267,716 | 0,845 |
| Cu 327,395 | 0,630 |
| Fe 238,204 | 0,740 |
| Hg 184,887 | 0,886 |
| Ni 230,299 | 0,057 |
| Pb 220,353 | 0,823 |
| Sb 206,834 | 0,284 |
| Se 203,985 | 0,654 |
| Sn 283,998 | 0,299 |

Como todos os resultados de *Pvalue* obtidos foram maiores que 0,05, não existem evidências que indiquem diferença entre as médias para os resultados na ausência de padrão interno e na presença de Sc e Y, como padrões internos. Sendo assim, optou-se por não se utilizar padrão interno e sim a compatibilização da concentração de ácido com a matriz, para se eliminar a possibilidade de interferências pelo efeito de transporte, devido às diferenças de viscosidade entre padrões e solução digerida das amostras.

4.10. Testes com gerador de vapor (VGA-77)

Embora as legislações vigentes para as amostras de cola, ABNT NBR NM 300-3-2004: Segurança de brinquedos – Parte 3: Migração de certos elementos e BS EN 71-3:1995 - Safety of toys. Specification for migration of certain elements (Ver anexo C), exijam limites de quantificação já contemplados, até o momento, neste trabalho, foram feitos testes preliminares para a determinação simultânea de Hg e As através da técnica de geração de vapor, com a finalidade de verificar a viabilidade desta determinação, caso limites de quantificação mais baixos venham a ser requeridos.

No VGA-77 a amostra e os reagentes são bombeados simultaneamente e misturados em um reator. O gás gerado passa por um separador gás-líquido e é carregado para o plasma por um fluxo de argônio. A amostra e o ácido são misturados e entram em contato com o agente redutor (NaBH_4). O argônio entra na corrente e a reação se processa no reator, no qual uma vigorosa evolução de hidrogênio auxilia a separação do hidreto formado (ou o vapor de Hg) da solução contida no reator. Além disso, o argônio transporta o analito para a câmara de nebulização. A Figura 12 mostra o esquema do sistema ⁽³⁵⁾ e a seguir as equações que representam a formação dos gases (na presença do agente redutor tetrahidroborato de sódio).



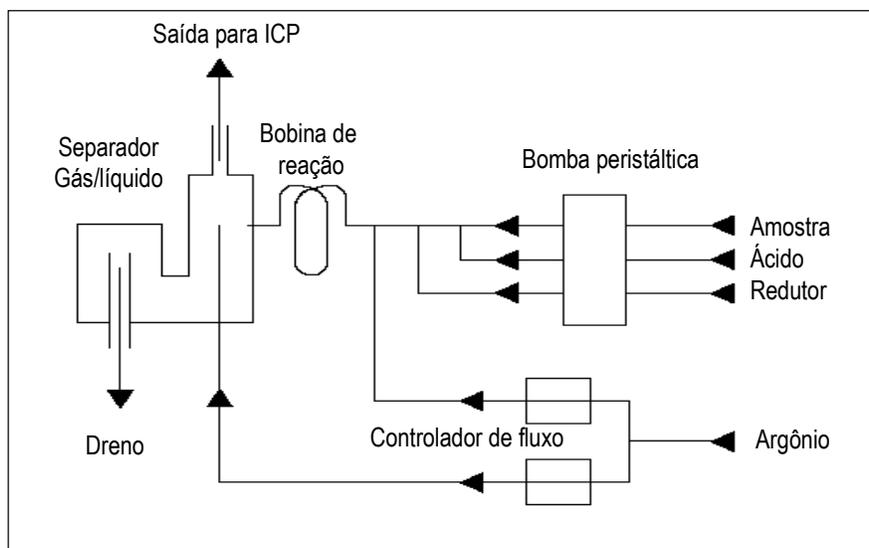


Figura 12: Esquema do VGA

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos para Hg e As, usando a técnica de geração de vapor.

Tabela 19: Resultados obtidos para os testes no VGA

| Parâmetro | Hg 184,887nm | As 193,696 nm |
|--|--------------|---------------|
| R^2 | 0,999397 | 0,999625 |
| Média ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 4,6 | 1,4 |
| Desvio Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,3 | 0,1 |
| Desvio Padrão (%) | 5,8 | 8,1 |
| Recuperação (%) | 92 | 29 |

Os resultados obtidos para o mercúrio foram adequados, observando-se a recuperação quantitativa. Já para o arsênio os resultados não foram aceitáveis, provavelmente devido à grande quantidade de ácido nítrico presente na solução digerida da amostra, o qual interfere na determinação de As⁽³⁵⁾. Para esta determinação, deve-se garantir que o arsênio esteja na forma As(III), com o uso do agente redutor iodeto de potássio, pois já que o meio é de ácido fortemente oxidante espera-se que a maior parte do arsênio se encontre no estado de oxidação (V). Por outro lado, para a determinação de mercúrio não podem existir traços deste redutor, ou seja, a determinação simultânea fica comprometida. ⁽³⁵⁾

Foram feitas 10 leituras do branco e calculados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para o mercúrio e esses valores são, respectivamente, 0,2 e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi feita a determinação na amostra de PVAc utilizada no desenvolvimento deste trabalho e o resultado obtido mostrou estar abaixo do limite de quantificação e abaixo do valor para o limite de quantificação.

4.11. Análise de amostras de colas base PVAc (com colorantes)

Os aditivos utilizados para conferir cor aos polímeros são denominados colorantes, podendo ser classificados como pigmentos e corantes.

A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é inserido, que no caso específico deste trabalho é uma matriz polimérica. Os pigmentos possuem, em geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto os corantes são moléculas solúveis no polímero⁽³⁶⁾

Uma outra classificação dos colorantes pode ser feita com relação à estrutura química. Neste caso, os colorantes são subdivididos em orgânicos e inorgânicos.

Neste trabalho foram selecionadas amostras de cola colorida identificadas conforme descrito a seguir: Brancas: **AB** e **TP** e coloridas: Azul – **AAz**, Preta- **AP**, vermelha – **AVm**, amarela- **AAm**, verde- **AVd**. A determinação dos analitos foi feita de acordo com a preparação descrita no item 3.10 e os resultados encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20: Resultados em mg Kg⁻¹ obtidos para as amostras de cola (com colorantes)

| Elemento | TP | AP | AAz | AAm | AVm | AVd | AB | LOQ | LOQ * 50 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| As(I) 193,696 | < LOQ | 0,15 | 7,5 |
| B(I) 249,772 | < LOQ | 0,09 | 4,5 |
| Ba (II) 585,367 | < LOQ | 0,005 | 0,3 |
| Bi (I) 206,163 | < LOQ | 0,01 | 0,5 |
| Cd(II) 226,502 | < LOQ | 0,01 | 0,5 |
| Cr(I) 267,716 | < LOQ | 0,3 | < LOQ | 0,003 | 0,2 |
| Cu(I) 327,395 | < LOQ | < LOQ | 387,1 | < LOQ | < LOQ | 163,5 | < LOQ | 0,07 | 3,5 |
| Fe(II) 238,204 | 3,9 | 3,8 | 4,7 | 2,8 | 3,0 | 3,6 | 1,0 | 0,02 | 1,0 |
| Hg(I) 184,887 | < LOQ | 0,04 | 2,0 |
| Ni(II) 230,299 | 0,53 | < LOQ | 1,0 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,01 | 0,5 |
| Pb(II) 220,353 | < LOQ | 0,05 | 2,5 |
| Sb(I) 206,834 | < LOQ | 0,29 | 14,5 |
| Se (I) 203,985 | < LOQ | 0,12 | 6,0 |
| Sn (I) 283,998 | < LOQ | 0,10 | 5,0 |

Nota: < LOQ = abaixo do limite de quantificação.

É possível observar a presença de ferro em todas as amostras. Além disso, foram quantificados também o cobre, nas amostras AAz e AVd, o cromo na amostra AP e o níquel nas amostras TP e AAz. Entre os elementos quantificados, apenas o cromo consta na especificação das legislações (definidas para as amostras de cola e também para materiais que entram em contato com alimentos), conforme Anexo C, e este valor se encontra abaixo do limite de 60 mg kg⁻¹.

Segundo Felisberti *et al.*⁽³⁶⁾ o colorante orgânico ftalocianina (Figura 13), o qual pode possuir o metal cobre em sua estrutura e apresentar colorações azul e verde, pode ser aplicado a todos os tipos de polímeros, exceto fluorcarbonos e

compostos de silicone. Assim sendo, é provável que as amostras de colas AAz e AVd, que possuem as cores citadas e nas quais foi determinada a presença de cobre, contenham ftalocianina em sua composição.

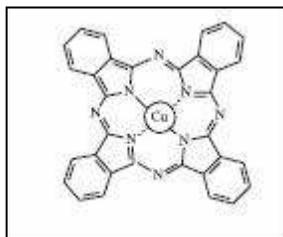


Figura 13: Ftalocianina⁽³⁶⁾

O grupo de colorantes ftalocianinas pode conter em sua estrutura, elementos metálicos, como Cu, Fe, Ni e Pt, sendo que o mais importante é aquele com o elemento Cu, o qual é aplicado na indústria de tintas, tintas de impressão, plásticos e na indústria têxtil⁽³⁷⁾

Para as outras amostras de colas coloridas, não foi determinada a presença dos elementos analisados em concentrações significativas, podendo-se concluir que, ou o colorante utilizando possui um elemento fora da lista avaliada ou então, é um colorante orgânico que não possui metal em sua estrutura.

4.12. Análise em material de referência - LDPE

Desde o início do trabalho foi utilizada a estratégia de testes de adição e recuperação, para a validação de método proposto, uma vez que não havia a disponibilidade de material de referência certificado (CRM). Entretanto, na etapa final do trabalho tivemos acesso a 2 CRMs.

Nas tabelas 21 e 22 estão descritos os resultados obtidos para as análises dos dois materiais de referência, que são polímeros de baixa densidade. Estes materiais foram utilizados devido à similaridade da matriz das amostras em estudo (matriz polimérica) e também à indisponibilidade de CRM de PVAc no mercado. Os materiais analisados são provenientes do *Institute for Reference Materials and Measurements* – ERM (European Reference Materials) e os certificados se encontram no Anexo E.

Tabela 21: Resultados obtidos para o ERM[®] EC 680k

| Elemento | Certificado (mg kg ⁻¹) | Incerteza (mg kg ⁻¹) | Resultado obtido(*) (mg kg ⁻¹) | Desvio padrão (mg kg ⁻¹) | Desvio padrão (%) | Recuperação (%) |
|-----------|------------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------|-----------------|
| As | 4,1 | 0,5 | 3,7 | 0,59 | 15,7 | 91 |
| Cd | 19,6 | 1,4 | 19,1 | 0,29 | 1,5 | 98 |
| Cr | 20,2 | 1,1 | 16,0 | 0,35 | 2,2 | 79 |
| Hg | 4,64 | 0,2 | 3,1 | 1,25 | 40,8 | 66 |
| Pb | 13,6 | 0,5 | 12,0 | 0,06 | 0,5 | 88 |
| Sb | 10,1 | 1,6 | 1,0 | 0,35 | 34,6 | 10 |
| S | 76 | 4 | 80,4 | 3,80 | 4,7 | 106 |

Tabela 22: Resultados obtidos para o ERM[®] EC 681k

| Elemento | Certificado (mg kg ⁻¹) | Incerteza (mg kg ⁻¹) | Resultado obtido (*) (mg kg ⁻¹) | Desvio padrão (mg kg ⁻¹) | Desvio padrão (%) | Recuperação (%) |
|-----------|------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------|
| As | 29,1 | 1,8 | 27,1 | 0,57 | 2,1 | 93 |
| Cd | 137 | 4 | 125,1 | 1,70 | 1,4 | 91 |
| Cr | 100 | 5 | 106,8 | 1,83 | 1,7 | 107 |
| Hg | 23,7 | 0,8 | 20,1 | 0,76 | 3,8 | 85 |
| Pb | 98 | 6 | 95,1 | 1,15 | 1,2 | 97 |
| Sb | 99 | 6 | 2,2 | 0,70 | 31,8 | 2 |
| S | 630 | 40 | 645,8 | 8,66 | 1,3 | 103 |

(*) média de triplicatas

O valor para o desvio padrão relativo para a determinação de Hg na amostra EC680k foi elevado (40,8%) e a recuperação obtida, relativamente baixa (66%). No entanto, deve-se considerar que o resultado esperado (4,64 mg kg⁻¹) está muito próximo do limite de quantificação, pois para um fator de diluição de 125 (0,2 g de amostra para 25 mL) esse limite é 5,0 mg kg⁻¹, ou seja, era esperado um resultado não muito confiável, apresentando erro analítico alto.

A determinação de Sb não foi adequada, possivelmente devido à forma deste elemento (Sb₂O₃) na amostra de referência. Nos ensaios de recuperação na etapa de desenvolvimento do método, esta espécie foi adicionada na sua forma solúvel (padrão Quemis, preparado a partir do antimônio metálico solubilizado em HCl 10% m/v) e os resultados foram satisfatórios, variando de 88 a 97% para as amostras de cola (Tabela 12) e 105% para a base PVAc (Tabela 11).

O trióxido de antimônio é pouco solúvel em ácido nítrico diluído⁽³⁸⁾, que foi o meio de digestão utilizado, desta forma, a maior parte deste óxido ficou retida no papel de filtro, na etapa de filtração após a digestão assistida por microondas, explicando os baixos valores de recuperação obtidos.

4.13. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) – Nebulizador V-Groove e acessório AGM-1.

Visando um procedimento mais rápido e simples, foi realizado um teste com a introdução direta de uma emulsão 2% m/m da amostra de PVAc. Nesta concentração, o fator de diluição (50) permanece o mesmo que o obtido com a digestão assistida por microondas, com a vantagem da economia do tempo de tratamento da amostra.

Na Tabela 23 encontram-se os resultados obtidos para os coeficientes de correlação das analíticas (modo de calibração “*Standard Additions*”) e para a recuperação dos analitos adicionados (1 mg kg^{-1})

Tabela 23: Resultados obtidos para introdução de emulsão (V-Groove)

| Elemento | R ² | Resultado (mg kg^{-1}) | Recuperação (%) |
|------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|
| As(I) 193,696 | 0,991043 | 1,26 | 126 |
| B(I) 249,772 | 0,990375 | 1,63 | 163 |
| Ba (II) 585,367 | 0,992924 | 1,18 | 118 |
| Bi (I) 206,163 | 0,989841 | 1,23 | 123 |
| Cd(II) 226,502 | 0,992831 | 1,31 | 131 |
| Cr(I) 267,716 | 0,991099 | 1,26 | 126 |
| Cu(I) 327,395 | 0,993978 | 1,43 | 143 |
| Fe(II) 238,204 | 0,991239 | 1,35 | 135 |
| Hg(I) 184,887 | 0,993020 | 1,27 | 127 |
| Ni(II) 230,299 | 0,993567 | 1,30 | 130 |
| Pb(II) 220,353 | 0,993359 | 1,28 | 128 |
| Sb(I) 206,834 | 0,993759 | 1,35 | 135 |
| Se (I) 203,985 | 0,992987 | 1,31 | 131 |
| Sn (I) 283,998 | 0,996955 | 1,26 | 126 |

Com a introdução do fluxo de oxigênio no plasma não foi verificada a formação de fuligem (material orgânico carbonizado) no tubo injetor da tocha. No entanto, os valores para os coeficientes de calibração das curvas foram piores do que aqueles obtidos para a solução digerida (ver Tabelas 10 e 19), fato que pode ter refletido nos valores de recuperação para os elementos, além da possibilidade de efeito de memória.

Após a utilização do ICP OES para leitura desta emulsão, foram verificados problemas de exatidão nas amostras de rotina analisadas neste equipamento. Foi necessária a desmontagem da câmara de nebulização e do nebulizador, para lavagem com etanol e água (ultrassom). Ao se passar a emulsão da amostra sobre um material polimérico, ocorre a formação de um filme, o qual não é retirado apenas com a passagem de água. Esse comportamento foi verificado no recipiente utilizado para a preparação da emulsão com o mixer e pode gerar problemas dentro da câmara de nebulização, a qual possui a sua superfície interna jateada com areia.

Além disso, os resultados obtidos mostraram recuperação superior a 120% para praticamente todos os analitos.

Desta forma, concluiu-se que não é vantajosa a introdução da amostra sem a etapa de digestão.

4.14. Testes com introdução direta de amostra (emulsão) por GF AAS

Apesar da vantagem da determinação simultânea/sequencial de diferentes analitos, proporcionada pela técnica de ICP OES, algumas vezes é necessária a quantificação de espécies em níveis de concentração mais baixos do que os obtidos por esta técnica. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é uma técnica que possibilita a determinação de elementos em níveis baixos de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$). Neste trabalho, foi utilizada para a introdução direta da amostra, na forma de emulsão, evitando-se assim a etapa de pré-tratamento, buscando limites de quantificação baixos.

A atomização dos elementos, nesta técnica, ocorre no interior do tubo de grafite, o qual é aquecido pela passagem de corrente elétrica. O aquecimento se dá em três estágios: 1) secagem, que consiste na evaporação do solvente, que é água, no caso da emulsão de PVAc; 2) pirólise, que consiste na eliminação dos componentes da matriz e 3) atomização, no qual ocorre a formação de átomos livres na forma de vapor, que ficam confinados dentro do tubo, com a interrupção do gás de arraste, obtendo-se uma maior sensibilidade.⁽³⁹⁾

Outro parâmetro importante a ser estudado nesta técnica, é o uso de modificadores químicos, que são substâncias adicionadas às amostras e aos padrões com o objetivo de diminuir ou eliminar interferências, possibilitando o uso de temperaturas mais altas nas etapas de pirólise e atomização.⁽³⁹⁾

Desta forma, com a finalidade de se otimizar os parâmetros (temperaturas de pirólise e atomização, tempo de permanência na pirólise e presença de modificador químico) foi preparada uma solução 2,5% m/m de PVAc em água deionizada, com auxílio de um mixer, para formação de uma emulsão homogênea, considerada como solução da amostra, e também foi feita uma adição de padrão de Cu com a finalidade de se obter uma concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, para efeito de desenvolvimento do método.

Como esta técnica não é multi-elementar, foi selecionado um dos elementos estudados para verificar a viabilidade da mesma na matriz PVAc. O elemento escolhido foi o cobre, pois durante o processo de queima da matriz, é gerado ácido acético, podendo levar à formação de acetato de cobre, composto com alta volatilidade.⁽⁴⁰⁾

Inicialmente, foi feito um ensaio univariado, alterando-se um a um os seguintes fatores, deixando-se os demais constantes.

- 1) Temperatura de pirólise (T_{pir});
- 2) Temperatura de atomização (T_{at});
- 3) Tempo de permanência na pirólise (t_{ppir});
- 4) Modificador químico (Mod).

O resultado deste ensaio forneceu faixas ótimas de trabalho para cada parâmetro. A temperatura de pirólise foi variada de 500 a 1500°C e a faixa ótima encontrada foi de 900 a 1200°C.

A temperatura de atomização foi variada de 1500 a 2200°C e a faixa ótima encontrada foi de 2000 a 2200°C.

O tempo de permanência na pirólise foi variado de 5 a 30 segundos e a faixa ótima encontrada foi de 10 a 30 segundos.

Caso os parâmetros para a condição ótima de trabalho fossem selecionados a partir destes estudos, seria difícil saber se a escolha de um parâmetro iria afetar a resposta dos outros. Por exemplo, caso a escolha para as temperaturas de pirólise e atomização fosse 1000°C e 2200°C, respectivamente (valores possíveis por se encontrarem dentro da faixa ótima de trabalho), não seria possível saber, sem novos estudos, a influência destas temperaturas no tempo de permanência na pirólise, já que nenhuma delas foi fixa no estudo univariado deste parâmetro (foram fixas as temperaturas de 1200°C e 2000°C, para a pirólise e atomização).

Para estas situações, existe um tratamento estatístico para otimização de experimentos, no qual em uma única rodada de ensaios é possível avaliar a influência individual de cada parâmetro e também a interação entre as combinações de dois deles, de três deles e dos quatro simultaneamente. Este tratamento estatístico é denominado DOE (Design Of Experiments). Para este ensaio foi utilizado o tipo de DOE Planejamento Fatorial 2^4 (dois níveis e 4 fatores), com auxílio do *software* estatístico Minitab, o qual gera a sequência de ensaios e faz os cálculos posteriores para a avaliação dos resultados.

O planejamento gerado pelo programa Minitab para o ensaio se encontra na Tabela 24, sendo que os valores -1 e 1 significam os níveis baixo e alto, respectivamente.

Tabela 24: Planejamento fatorial 2⁴

| StdOrder | RunOrder | Tpir(°C) | Tat(°C) | tppir(seg) | Mod |
|----------|----------|----------|---------|------------|-----|
| 5 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 10 | 2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 8 | 3 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 7 | 4 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 15 | 5 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 12 | 6 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 4 | 7 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | 8 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 9 | 9 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 6 | 10 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 13 | 11 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 14 | 12 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 2 | 13 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 1 | 14 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 11 | 15 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 16 | 16 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Os níveis (alto e baixo) foram escolhidos dentro da faixa de valores ótimos, obtidos no ensaio univariado e a Tabela 25 mostra os valores selecionados, bem como os resultados obtidos para o ensaio.

As respostas obtidas no ensaio são: absorvância integrada (AI), que é a área sobre o pico de absorção e *background* (BG), que é o sinal de fundo.

Tabela 25: Resultados obtidos para o planejamento fatorial 2⁴

| Ordem | Tpir(°C) | Tat(°C) | tppir(seg) | Mod | AI(seg) | BG(seg) | AI/BG |
|--------------|-----------------|----------------|-------------------|------------|----------------|----------------|---------------|
| 1 | 900 | 2000 | 20 | não | 0,1150 | 0,0946 | 1,2156 |
| 2 | 1200 | 2000 | 10 | sim | 0,1592 | 0,1300 | 1,2246 |
| 3 | 1200 | 2200 | 20 | não | 0,0944 | 0,0785 | 1,2025 |
| 4 | 900 | 2200 | 20 | não | 0,1036 | 0,0846 | 1,2246 |
| 5 | 900 | 2200 | 20 | sim | 0,1059 | 0,0855 | 1,2386 |
| 6 | 1200 | 2200 | 10 | sim | 0,1885 | 0,1349 | 1,3973 |
| 7 | 1200 | 2200 | 10 | não | 0,1433 | 0,1127 | 1,2715 |
| 8 | 900 | 2200 | 10 | não | 0,1334 | 0,1054 | 1,2657 |
| 9 | 900 | 2000 | 10 | sim | 0,1460 | 0,1222 | 1,1948 |
| 10 | 1200 | 2000 | 20 | não | 0,1262 | 0,1035 | 1,2193 |
| 11 | 900 | 2000 | 20 | sim | 0,1646 | 0,1351 | 1,2184 |
| 12 | 1200 | 2000 | 20 | sim | 0,0981 | 0,0841 | 1,1665 |
| 13 | 1200 | 2000 | 10 | não | 0,1379 | 0,1110 | 1,2423 |
| 14 | 900 | 2000 | 10 | não | 0,1544 | 0,1233 | 1,2522 |
| 15 | 900 | 2000 | 10 | sim | 0,1372 | 0,1147 | 1,1962 |
| 16 | 1200 | 2200 | 20 | sim | 0,1409 | 0,1114 | 1,2648 |

4.14.1. Planejamento Fatorial – Avaliação estatística dos resultados⁽⁴¹⁾

Os resultados obtidos foram introduzidos no programa Minitab e foram obtidos os gráficos mostrados nas Figuras 14 a 17.

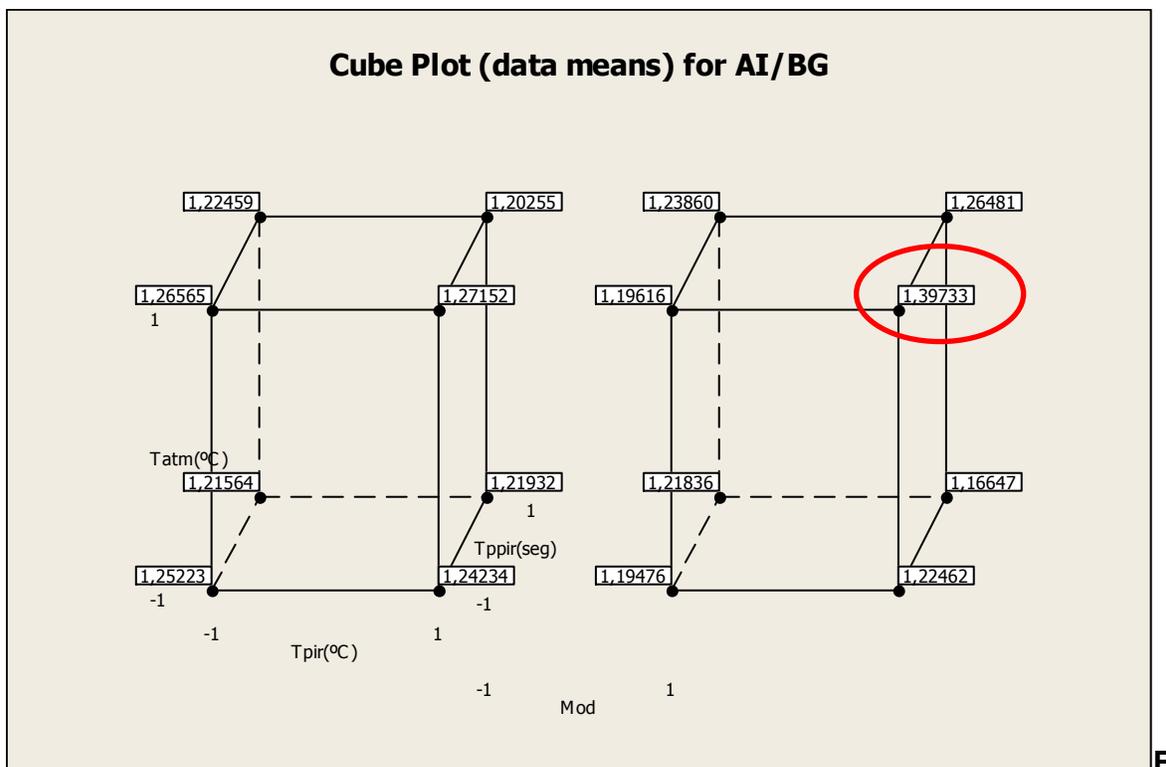


Figura 14: Gráfico Cubo para os resultados obtidos para a relação AI/BG

O maior resultado para a relação AI/BG, ou seja, o maior sinal analítico, com menor sinal de fundo, está destacado no círculo. Neste ponto os fatores são: modificador (1), temperatura de pirólise (1), tempo de permanência na pirólise (-1) e temperatura de atomização (1), ou seja **Tpir = 1200°C, Tat= 2200°C, tppir =10 seg e com o uso de modificador químico.**

O gráfico dos efeitos principais (Figura 15) mostra os efeitos de cada variável sobre o sinal analítico.

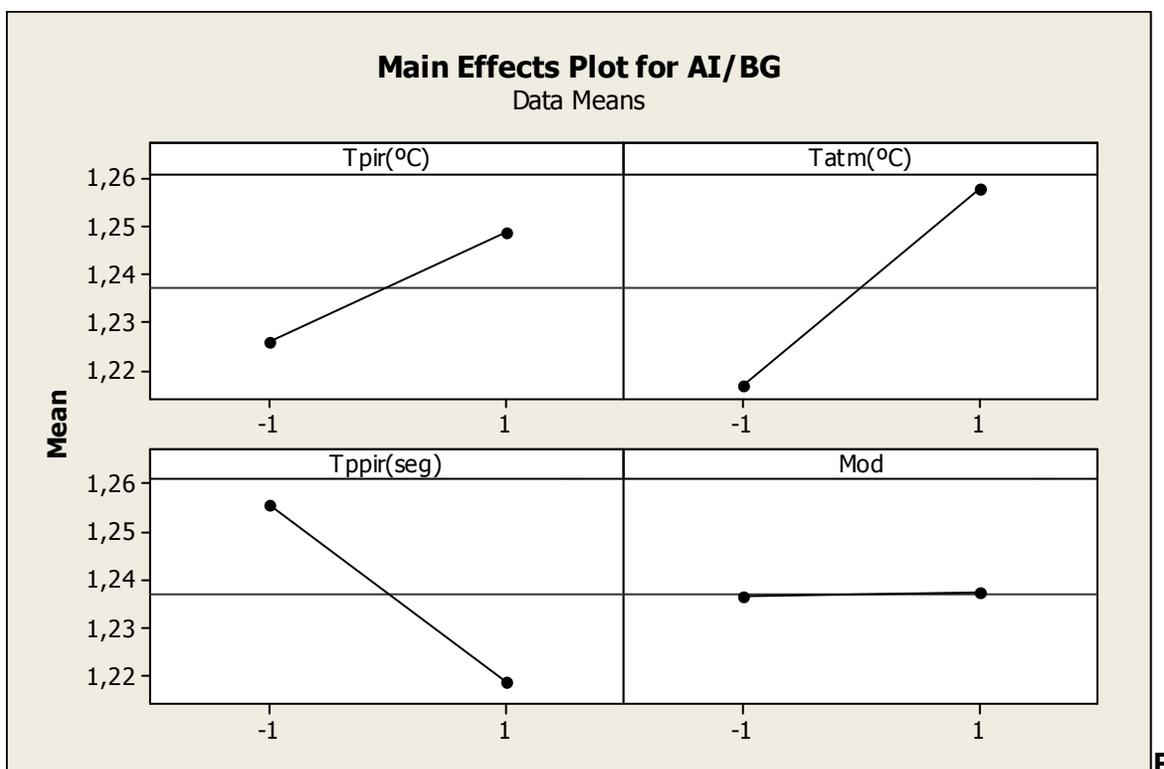


Figura 15: Gráfico dos efeitos principais

Através destes gráficos pode-se visualizar melhor que para as temperaturas de atomização e pirólise os níveis mais altos (1) levaram aos melhores resultados da relação AI/BG, já para o tempo de permanência na pirólise o nível mais baixo foi mais adequado, enquanto que o uso de modificador mostrou pouca influência.

Considerando que os modificadores químicos são substâncias adicionadas às amostras e aos padrões, com o objetivo de se atingir uma estabilização térmica eficiente de analitos voláteis, para aumentar as temperaturas de pirólise e de atomização⁽³⁹⁾ o fato do modificador químico mostrar pouca influência nos resultados dos efeitos principais não era esperado. No entanto, vale ressaltar que uma análise mais crítica precisa ser feita, pois no gráfico anterior (Figura 14) o melhor resultado obtido para a relação AI/BG foi com o uso de modificador, o que nos leva a concluir que sua influência pode estar sendo exercida de modo diferente daquele avaliado pelos efeitos principais.

Este mesmo comportamento (pouca influência do modificador químico no gráfico dos efeitos principais) foi verificado por Souza⁽⁴²⁾ ao obter resultados

semelhantes trabalhando na determinação de selênio em amostras de adoçantes, com o mesmo modificador químico empregado neste trabalho ($Mg(NO_3)_2 + Pd$).

Este fato pode ser melhor explicado ao se avaliar os gráficos Pareto para todos os efeitos (Figuras 16 e 17). Com este tipo de gráfico é possível identificar os fatores que são significantes sobre a resposta analítica (relação AI/BG), com 95% de confiança, ou seja, qualquer fator que ultrapasse a linha vertical (posicionada em 0,1098 neste caso), ($p < 0,05$) é um fator significativo.

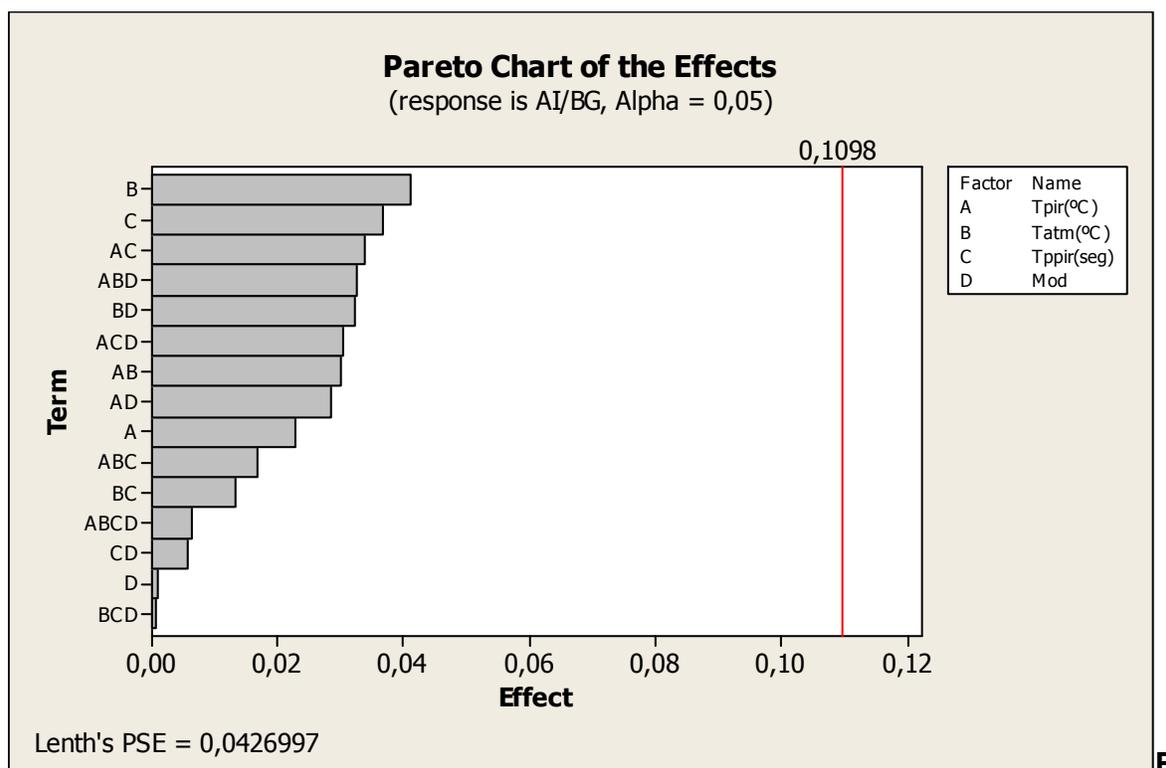


Figura 16: Gráfico Pareto obtido no planejamento fatorial

Quando nenhum fator ultrapassa a linha vertical, como mostrado na Figura 16, é preciso retirar os fatores de menor significância, começando pelos de maior ordem (mais fatores envolvidos) e reprocessar as informações no programa estatístico. Executando-se esse procedimento, chegou-se aos resultados apresentados na Figura 17.

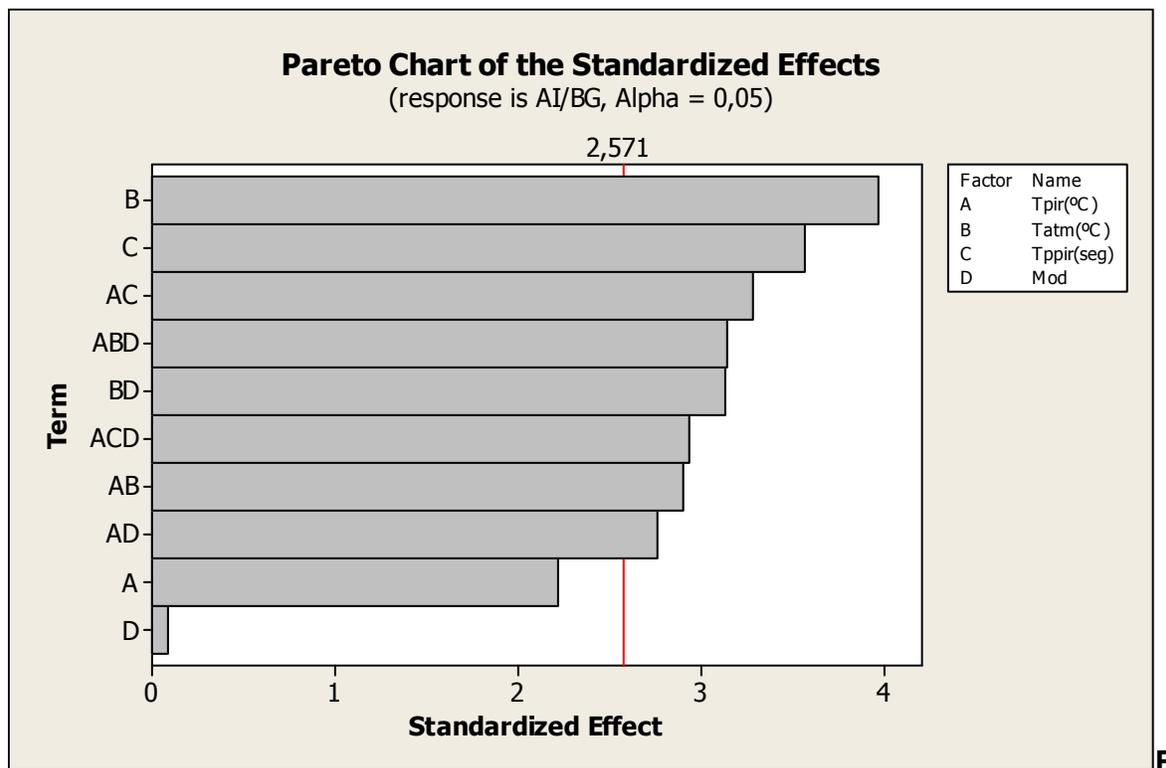


Figura 17: Gráfico Pareto obtido no planejamento fatorial, após eliminação dos fatores menos significativos.

Conforme pode se observar na Figura 17, todos os fatores que ultrapassaram a linha vertical (posicionada em 2,571) são significativos e embora os fatores A e D não figurem como significativos individualmente, eles fazem parte de interações de segunda (dois fatores envolvidos) e terceira (três fatores envolvidos) ordem, que são significativas, ou seja, estes parâmetros devem ser considerados.

Considerando-se todos os gráficos analisados, chega-se às seguintes condições otimizadas:

- 1) Temperatura de pirólise (Tpir) = 1200°C
- 2) Temperatura de atomização (Tatm) = 2200°C
- 3) Tempo de permanência na pirólise (tppir) = 10 seg.
- 4) Modificador químico (Mod) = sim.

4.14.2. Determinação de Cu em amostra de cola por GF AAS.

Nas condições otimizadas foi feita a determinação da exatidão do método, com testes de adição e recuperação do analito, uma vez que os materiais certificados não possuem cobre em sua composição, e dos limites de detecção e quantificação, através de dez leituras do branco (água deionizada).

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram obtidos como 3 vezes e 10 vezes o desvio padrão do branco, respectivamente.^(11,27) Na determinação das concentrações do analito nas amostras, o LOQ foi multiplicado pelo fator de diluição (FD) das mesmas, o qual ficou entre 37 e 38 vezes (cerca de 0,6 a 0,7 g de amostra para 25 g de solução). Os resultados encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26: Resultados obtidos para a determinação de Cu por GF AAS em emulsões de cola e base PVAc.

(Tpir = 1200°C, Tat= 2200°C, tppir =10 seg e com o uso de modificador químico – adição de 10 µg L⁻¹ de cobre para se calcular a % recuperação)

| Amostra | LOD (µg L ⁻¹) | LOQ (µg L ⁻¹) | Recuperação(%) | Cu (µg L ⁻¹)* | LOQ*FD |
|---------|---------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|--------|
| PVAc | 0,3 | 1,2 | 115 | 62 | 44 |
| AB | | | 112 | <LOQ | 47 |
| AVm | | | 103 | <LOQ | 46 |

(*) Média de duplicatas

O limite de quantificação obtido (1,2 µg L⁻¹) é cerca de 60 vezes menor do que aquele determinado por ICP OES (72 µg L⁻¹, ver Tabela 10). Desta forma, foi possível quantificar o teor de cobre (62 µg L⁻¹) na amostra de PVAc, o qual estava abaixo de 3,6 mg kg⁻¹ (LOQ*fator de diluição de 50x), na técnica ICP OES, após digestão assistida por microondas.

5. CONCLUSÕES

Comparando todos os tratamentos de amostras estudados neste trabalho, é possível concluir que a calcinação é o mais simples, mas também é o que leva a fatores de recuperação mais baixos. Os procedimentos de digestão ácida, em frasco aberto, mostraram resultados aceitáveis para alguns elementos, mas a determinação simultânea não é indicada, pois os elementos Hg, As e Pb foram perdidos, por volatilização.

A digestão ácida a baixa temperatura é um procedimento utilizado para a determinação de Hg em sedimentos e peixes e quando foi aplicada para a solubilização do PVAc a recuperação obtida (71%) foi melhor do que aquela obtida com a digestão em alta temperatura (16%). No entanto, o conteúdo de carbono residual foi muito grande, além do tempo elevado de reação (24h) e também a recuperação para alguns elementos (Cd, Cu, Fe, Ni e Pb) não foi aceitável.

Os melhores resultados para a amostra de PVAc foram obtidos utilizando-se a digestão assistida por microondas em frasco fechado, com a qual foi possível a determinação simultânea de todos os elementos estudados (As, B, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Sn) com boa repetibilidade (RSD entre 1 e 5% para 10 determinações) e recuperações entre 98 e 105% (para dez determinações).

As análises em amostras de cola mostraram valores abaixo do LOQ (mesmo considerando o LOQ x fator de diluição) para a maioria dos elementos analisados, com exceção de Fe, Cu, Cr e Ni. Para estes elementos, as concentrações encontradas estão abaixo daquelas estipuladas pelas agências reguladoras.

Os valores obtidos para os fatores de recuperação com as soluções sem padrão interno e com padrão interno (Sc e Y) foram semelhantes, isto é, as diferenças encontram-se dentro da faixa de variabilidade (RSD), mostrando ser possível uma menor diluição da amostra (25 mL ao invés de 50 mL), aumentando

a acidez da matriz (cerca de 14% m/m, expressos em ácido nítrico), sem comprometer o resultado.

A determinação de As, Cd, Cr, Hg, Pb e S em materiais de referência certificados de polietileno de baixa densidade mostraram valores de recuperação na faixa de 79 a 107%, com exceção do mercúrio para o material EC680k, no qual a concentração obtida foi de 4,64 mg kg⁻¹. Este elemento apresentou uma recuperação de 66%, possivelmente devido a este valor estar muito próximo ao limite de quantificação de 5 mg kg⁻¹, considerando o fator de diluição aplicado. A determinação de Sb não foi adequada, possivelmente devido à forma deste elemento (Sb₂O₃) na amostra de referência, a qual não é solúvel em ácido nítrico.

A determinação de Hg utilizando o acessório para geração de vapor (VGA-77), mostrou-se eficiente, com recuperação de 92% e limite de quantificação de 0,7 µg L⁻¹, valor que multiplicado pelo fator de diluição, leva a um limite de 0,035 mg kg⁻¹, bem mais sensível que o valor de 2 mg kg⁻¹ obtido com a determinação por ICP OES após digestão assistida por microondas, nas condições otimizadas. No entanto, não foi possível determinar o As nestas mesmas condições, devido à interferência do meio reacional com cerca de 14% m/v em ácido nítrico, meio no qual este elemento deve se encontrar na forma oxidada, a qual não é adequada para esta determinação.

A introdução direta da emulsão 2% m/m da amostra de PVAc, com o uso do nebulizador V-Groove e acessório do AGM-1, no ICP OES, não mostrou vantagens em termos de ganho de tempo, pois foi necessária uma etapa exaustiva de limpeza após análise, além dos resultados obtidos para os fatores de recuperação terem ficado, em média, ao redor de 120%, mostrando um efeito de memória significativo.

A determinação de Cu por GF AAS na amostra de PVAc e em duas amostras de cola, sem a etapa prévia de preparação de amostra, mostrou-se mais sensível, com a obtenção de resultados com limites de quantificação de 46 µg L⁻¹ (LOQ*fator diluição), quando comparado ao limite de 3500 µg L⁻¹, obtido com a determinação por ICP OES, após digestão assistida por microondas, nas condições otimizadas.

Como estudos futuros, dentro do grupo de trabalho, é possível avaliar a determinação de outros elementos por GF AAS semelhante ao desenvolvido para o Cu. É importante destacar também aqui, que este trabalho é o primeiro desenvolvido para amostras de acetato de polivinila em emulsão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Feldman, D. "*Polymeric Building Materials*", Elsevier Applied Science, London and New York, 1989.
2. Mano, E.B., Mendes. L.C., "*Introdução a Polímeros*". 2ª ed., Ed. Edgard Blücher LTda., São Paulo, 1999.
3. Gruenwald, G., "*Plastics: How Structure Determines Properties*", Hansen Publishers, Munich, 1993, 265-279.
4. Morrison, T.R., Boyd, R.N., "*Organic Chemistry*", 6th ed., Prentice Hall Internacional Inc. New York, 1992, 1077-1100.
5. Urbanski, J., Czerwinski, W., Janicka, K., Majewska, F., Zowall, H., "*Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*", John Wiley & Sons Inc., New York, 1977, 388.
6. Sugita T., Kamasaki Y., Nagata M., Ishiwata H., Yamada T, *Journal of Food Hygienic Society of Japan*, **1998**, 39(6), 410-414.
7. Andersen F.A., *Journal of American College of Toxicology*, **1996**, 15 (2), 166-176.
8. Lonardo, R.F., Yuzefovsky, A.I., Yang, K.X., Michel, R.G., Frame, E.S., Barren, J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1996**, 11, 279-285.
9. Besecker, K. D., Rhoades, C. B., Jones, B. T., Barnes, K. W., *Atomic Spectroscopy*, **1998**, 19(2), 55-59.
10. Eilola, K., Peramaki, P, *Analyst*, **2003**, 128, 194-197.
11. Perring, L.; Alonso, M.I., Andrey, D.; Bourqui, B.; Zbinden, P; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 370, 76-81.
12. Sakurai, H.; Noro, J.; Kawase, A.; Fujinami, M.; Oguyma, K., *Analytical Sciences*, **2006**, 22(2), 225-228.
13. Skrzydlewska, E., Balcerzak, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 479, 191-202.
14. Cadore, S., Matoso, E.; Santos, M.C.; *Química Nova*, **2008**, 31(6), 1553.
15. Matoso, E., Cadore, S., *Journal of Brazilian Chemical Society*, **2008**, 19(7), 1284-1289.

16. Trevisan, L.C., Nóbrega, J.A., *Journal of Brazilian Chemical Society*, **2007**, 18(4), 678-690.
17. Skoog, D. A., Leary, J.J. "*Principles of Instrumental Analysis*", 4th Edition, Saunders College Publishing, Orlando, 1992.
18. Boumans, P.W.J.S., "*Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part I – Methodology, Instrumentation and Performance*", John Wiley & Sons, New York, 1987.
19. Brenner, I.B., Zander, A.T., *Spectrochimica Acta Part B*, **2000**, 55, 1195-1240.
20. Silva, F.V., Apostila Varian – Curso de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente.
21. Varian ICP Expert II Help – AGM-1 Auxiliary gas module.
22. Food Chemicals Codex, National Academy Press, 4th Edition, Washington 1996, 309, 760.
23. Parmeggiani, L., "*Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*" International Labour Organization, 3rd Edition, Geneva, 1983, vol. 1 e 2.
24. Brown, H.G., Hensley, C. P., Thale, J.E., *Transactions of the Kansas Academy of Science.*, **1973**, 76(1), 4-8.
25. Gilev, J.B. Spaseska, D., *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **2005**, 40(4), 287-290.
26. Krug, F.S.(editor), "*Métodos de Preparo de Amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*" 1^aed., Piracicaba, 2008.
27. Varian ICP Expert II Help- Determining detection limits, Instrument Optimization and Spikes.
28. Varian, *Apostila Interferências na análise por ICP OES – Mecanismos de identificação e correção*, Encontro de Usuários de ICP OES 2007.
29. Sousa, R. A. ; Baccan, N., Cadore, S., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2005**, 16(3)3, 540-544,
30. Sousa, R. A.; Baccan, N., Cadore, S., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2006**, 17(7) 1393-1397.

31. Silva, F.V., Trevizan, L.C., Silva, C.S., Nogueira, A.R.A., Nóbrega. J.A., *Spectrochimica Acta Part B*, **2002**, 57, 1905-1913.
32. Dennaud, J., Howes, A., Poussel, E., Mermet, J.M., *Spectrochimica Acta Part B* **2001**, 56, 101-112.
33. Silva, J. C. J., Santos, D. M.; Cadore, S.; Baccan, N.; Nóbrega, J. A.; *Microchemical Journal*, **2004**, 77, 185.
34. Mermet, J. M., *Analytica Chimica. Acta*, **1991**, 250, 85.
35. Varian, Vapor Generation Accessory VGA-77- Operation Manual, Publication 8510104700, May 2004.
36. Saron, C., Felisberti, M.I., *Quimica Nova*, 2006, 29(1), 124-128,
37. Hunger, K., *“Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Applications”*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
38. Budavari, S., O’Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, *“The Index Merck”* 11th Edition - P.E. Merck & Co, Inc. Rahway, N.J. USA 1989.
39. Anjos, A.P., “Estudo de Modificadores Químicos e Superfícies modificadas para a determinação de estanho por Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite”, Tese de Doutorado, Unicamp, 1997.
40. Bock, R., *“A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry”*, International Textbook Company, Glasgow, 1979.
41. Six Sigma Training course – Green Belt – Apostila de Formação, Novembro 2007.
42. Sousa, R.A., Determinação por ICP OES de espécies metálicas em adoçantes dietéticos, Tese de Doutorado, Unicamp, 2007.
43. Portaria da ANVISA, nº 105, de 19 de maio de 1999.
44. Rodrigues. M.I., lemma, A.F., Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos, Casa Pão Editora, Campinas, 2005, pg. 20, 39-41.

ANEXO A

Tabela A1: Condições de operação do equipamento Varian Vista MPX

| | | |
|---|---------------------------------|----------------|
| Potência da Radiofrequência (kW) | 1,0 | |
| Vazão do gás do Plasma (L min ⁻¹) | 15 | |
| Vazão do gás Auxiliar (L min ⁻¹) | 1,5 | |
| Pressão do Nebulizador (kPa) | 200 (*) | |
| Tempo de leitura (s) | 3 | |
| Comprimentos de onda (nm) | As(I) 188,980 | Fe(II) 259,940 |
| | B(I) 249,772 | Hg(I) 184,887 |
| | Cd(II) 214,439 | Ni(II) 231,604 |
| | Cr(II) 267,716 | Pb(II) 220,353 |
| | Cu(I) 324,754 | Sb(I) 206,834 |
| Tempo de amostragem (s) | 30 | |
| Velocidade da bomba (rpm) | 15 | |
| Tempo de limpeza (s) | 10 | |
| Replicatas | 3 | |
| Tocha (High Solid Torch) | Diâmetro do tubo injetor 2,4 mm | |
| Câmara de nebulização | Ciclônica | |
| Nebulizador Concêntrico | Tipo <i>Seaspray</i> | |

(*) Este instrumento não possui um controlador de fluxo de massa, desta forma o fluxo do nebulizador é ajustado por pressão (uma pressão de 200 kPa corresponde a aproximadamente 0,69 mL min⁻¹).

ANEXO A**Tabela A2:** Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (após otimização de parâmetros)

| | | |
|---|---------------------------------|----------------|
| Potência da Radiofrequência (kW) | 1,2 | |
| Vazão do gás do Plasma (L min ⁻¹) | 15 | |
| Vazão do gás Auxiliar (L min ⁻¹) | 1,5 | |
| Pressão do Nebulizador (kPa) | 210 | |
| Tempo de leitura (s) | 5 | |
| Comprimentos de onda (nm) | As(I) 193,696 | Fe(II) 238,204 |
| | B(I) 249,772 | Hg(I) 184,887 |
| | Ba (II) 585,367 | Ni(II) 230,299 |
| | Bi (I) 206,163 | Pb(II) 220,353 |
| | Cd(II) 226,502 | Sb(I) 206,834 |
| | Cr(II) 267,716 | Se (I) 203,985 |
| | Cu(I) 327,395 | Sn (I) 283,998 |
| Tempo de amostragem (s) | 40 | |
| Velocidade da bomba (rpm) | 15 | |
| Tempo de limpeza (s) | 10 | |
| Replicatas | 3 | |
| Amostrador automático | SPS3 | |
| Tocha (High Solid Torch) | Diâmetro do tubo injetor 2,4 mm | |
| Câmara de nebulização | Ciclônica | |
| Nebulizador Concêntrico | Tipo <i>Seaspray</i> | |

(*) Este instrumento não possui um controlador de fluxo de massa, desta forma o fluxo do nebulizador é ajustado por pressão (uma pressão de 210 kPa corresponde a aproximadamente 0,73 mL min⁻¹).

ANEXO A

Tabela A3: Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (Gerador de Vapor)

| | | |
|---|---------------------------------|---------------|
| Potência da Radiofrequência (kW) | 0,7 | |
| Vazão do gás do Plasma (L min ⁻¹) | 15 | |
| Vazão do gás Auxiliar (L min ⁻¹) | 1,5 | |
| Pressão do Nebulizador (kPa) | 210 | |
| Tempo de leitura (s) | 5 | |
| Velocidade da bomba (rpm) | 7 | |
| Comprimentos de onda (nm) | As(I) 193,696 | Hg(I) 184,887 |
| Tempo de amostragem (s) | 40 | |
| Tempo de limpeza (s) | 10 | |
| Replicatas | 3 | |
| Acessório | VGA-77 | |
| Tocha (High Solid Torch) | Diâmetro do tubo injetor 2,4 mm | |
| Câmara de nebulização | Ciclônica | |
| Nebulizador Concêntrico | Tipo <i>Seaspray</i> | |

(*) Este instrumento não possui um controlador de fluxo de massa, desta forma o fluxo do nebulizador é ajustado por pressão (uma pressão de 210 kPa corresponde a aproximadamente 0,73 mL min⁻¹).

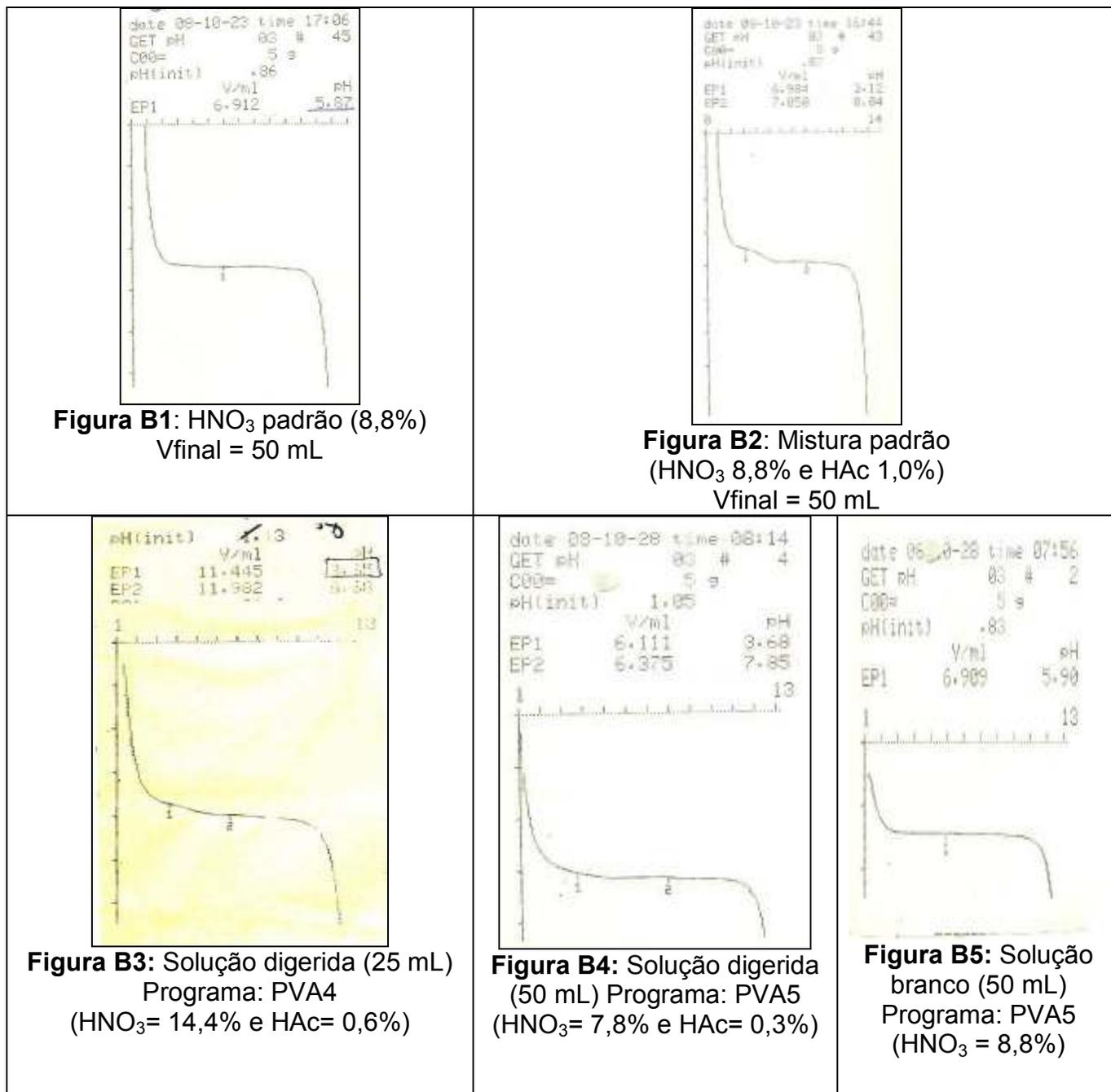
ANEXO A**Tabela A4:** Condições de operação do equipamento Varian ES-720 (acessório AGM)

| | | |
|---|---|----------------|
| Potência da Radiofrequência (kW) | 1,4 | |
| Vazão do gás do Plasma (L min ⁻¹) | 15 | |
| Vazão do gás Auxiliar (L min ⁻¹) | 2,25 | |
| Pressão do Nebulizador (kPa) | 200 | |
| Tempo de leitura (s) | 3 | |
| Comprimentos de onda (nm) | As(I) 193,696 | Fe(II) 238,204 |
| | B(I) 249,772 | Hg(I) 184,887 |
| | Ba (II) 585,367 | Ni(II) 230,299 |
| | Bi (I) 206,163 | Pb(II) 220,353 |
| | Cd(II) 226,502 | Sb(I) 206,834 |
| | Cr(II) 267,716 | Se (I) 203,985 |
| | Cu(I) 327,395 | Sn (I) 283,998 |
| Tempo de amostragem (s) | 115 | |
| Velocidade da bomba (rpm) | 7 (função “pumping fast” desativada) | |
| Tempo de limpeza (s) | 10 | |
| Replicatas | 3 | |
| Acessório | AGM (vazão O ₂): ajuste 3,5 – 4 voltas(aprox. 80 mL min ⁻¹) | |
| Tocha | Diâmetro do tubo injetor 1,4 mm | |
| Câmara de nebulização | Sturman Master | |
| Nebulizador Concêntrico | V-Groove | |

(*) Este instrumento não possui um controlador de fluxo de massa, desta forma o fluxo do nebulizador é ajustado por pressão (uma pressão de 200 kPa corresponde a aproximadamente 0,69 mL min⁻¹).

ANEXO B

Verificação da Acidez Residual após Digestão assistida por Microondas



Nota: HAc = ácido acético

ANEXO C: LEGISLAÇÕES

* ABNT NBR NM 300-3-2004: Segurança de brinquedos – Parte 3: Migração de certos elementos

* BS EN 71-3:1995 - Safety of toys. Specification for migration of certain elements

Tabela C1: Limites para migração dos elementos em brinquedos

| Elemento | Valor Máximo (mg kg ⁻¹) |
|-----------|-------------------------------------|
| Sb | 60 |
| As | 25 |
| Ba | 1000 |
| Cd | 75 |
| Cr | 60 |
| Pb | 90 |
| Se | 500 |
| Hg | 60 |

* Portaria da ANVISA, nº 105, de 19 de maio de 1999. ⁽⁴³⁾

Tabela C2: Limites para migração dos elementos em embalagens em contato com alimentos

| Elemento | Valor Máximo (mg kg ⁻¹) |
|-----------|-------------------------------------|
| As | 50 |
| Ba | 100 |
| Cd | 100 |
| Zn | 2000 |
| Hg | 50 |
| Pb | 100 |
| Se | 100 |

ANEXO D: Comparação Estatística – Uso de padrão interno

O Teste de Hipótese é uma regra de decisão estatística que permite, com base em informações contidas nos dados amostrais, concluir sobre parâmetros da população. A Hipótese estatística é a suposição sobre algum parâmetro que será posta à prova neste teste.⁽⁴⁴⁾

Para comparar se a média entre as populações são iguais, considera-se a hipótese (H_0) que elas são iguais, com um nível de significância (95% no caso) e realiza-se o teste.

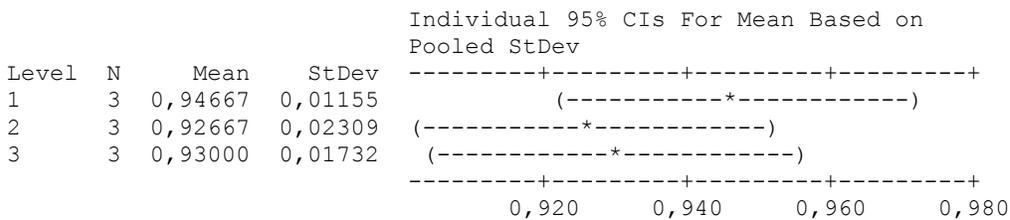
O resultado deste teste é o p-valor (probabilidade de significância do teste) e se ele for maior que 0,05 (5%, com 95% de confiabilidade) não se rejeita a hipótese H_0 , ou seja, não existem evidências que as médias são diferentes.⁽⁴¹⁾

One-way ANOVA: As-193 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000689 | 0,000344 | 1,07 | 0,401 |
| Error | 6 | 0,001933 | 0,000322 | | |
| Total | 8 | 0,002622 | | | |

P value

S = 0,01795 R-Sq = 26,27% R-Sq(adj) = 1,69%

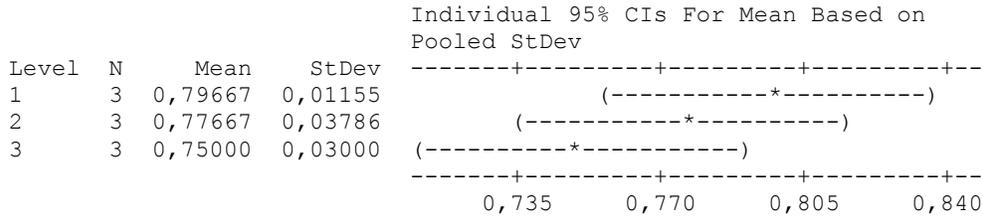


Pooled StDev = 0,01795

One-way ANOVA: B-249 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,003289 | 0,001644 | 2,00 | 0,216 |
| Error | 6 | 0,004933 | 0,000822 | | |
| Total | 8 | 0,008222 | | | |

S = 0,02867 R-Sq = 40,00% R-Sq(adj) = 20,00%

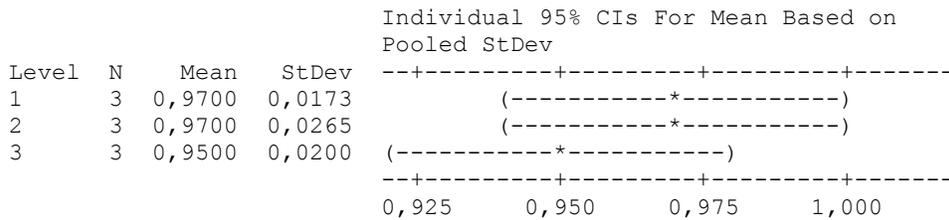


Pooled StDev = 0,02867

One-way ANOVA: Ba-585 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000800 | 0,000400 | 0,86 | 0,471 |
| Error | 6 | 0,002800 | 0,000467 | | |
| Total | 8 | 0,003600 | | | |

S = 0,02160 R-Sq = 22,22% R-Sq(adj) = 0,00%

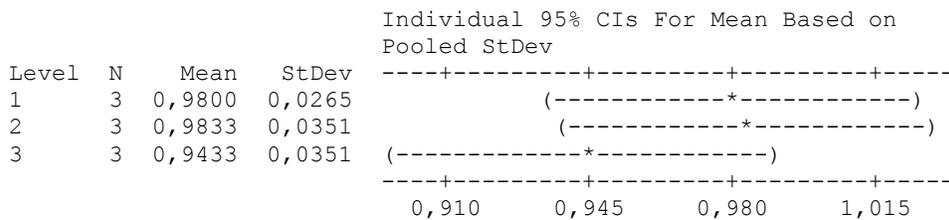


Pooled StDev = 0,0216

One-way ANOVA: Bi-206 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|---------|---------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,00296 | 0,00148 | 1,40 | 0,317 |
| Error | 6 | 0,00633 | 0,00106 | | |
| Total | 8 | 0,00929 | | | |

S = 0,03249 R-Sq = 31,82% R-Sq(adj) = 9,09%

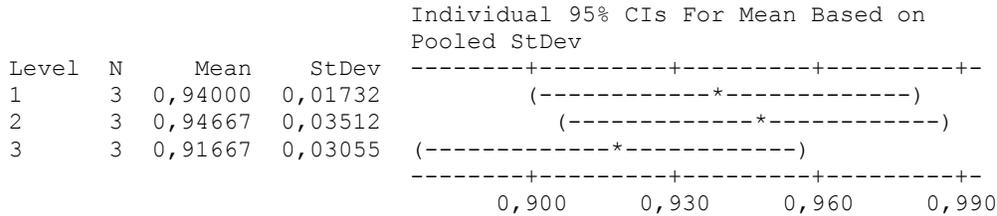


Pooled StDev = 0,0325

One-way ANOVA: Cd-226 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,001489 | 0,000744 | 0,91 | 0,453 |
| Error | 6 | 0,004933 | 0,000822 | | |
| Total | 8 | 0,006422 | | | |

S = 0,02867 R-Sq = 23,18% R-Sq(adj) = 0,00%

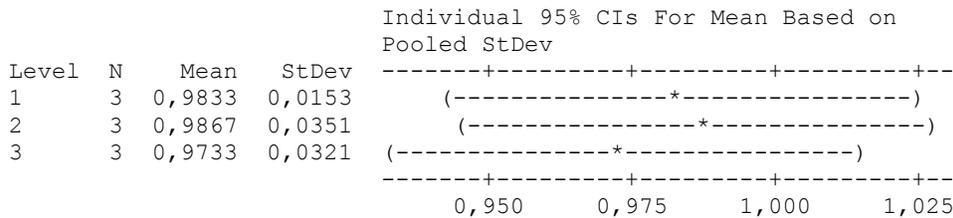


Pooled StDev = 0,02867

One-way ANOVA: Cr-267 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000289 | 0,000144 | 0,17 | 0,845 |
| Error | 6 | 0,005000 | 0,000833 | | |
| Total | 8 | 0,005289 | | | |

S = 0,02887 R-Sq = 5,46% R-Sq(adj) = 0,00%

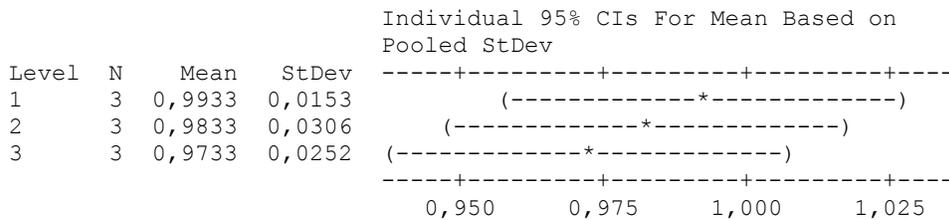


Pooled StDev = 0,0289

One-way ANOVA: Cu-327 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000600 | 0,000300 | 0,50 | 0,630 |
| Error | 6 | 0,003600 | 0,000600 | | |
| Total | 8 | 0,004200 | | | |

S = 0,02449 R-Sq = 14,29% R-Sq(adj) = 0,00%



Pooled StDev = 0,0245

One-way ANOVA: Fe-238 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|---------|---------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,00109 | 0,00054 | 0,32 | 0,740 |
| Error | 6 | 0,01033 | 0,00172 | | |
| Total | 8 | 0,01142 | | | |

S = 0,04150 R-Sq = 9,53% R-Sq(adj) = 0,00%

| Level | N | Mean | StDev | Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev |
|-------|---|--------|--------|---|
| 1 | 3 | 1,0633 | 0,0321 | (-----*-----) |
| 2 | 3 | 1,0633 | 0,0451 | (-----*-----) |
| 3 | 3 | 1,0400 | 0,0458 | (-----*-----) |

1,000 1,040 1,080 1,120

Pooled StDev = 0,0415

One-way ANOVA: Hg-184 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|---------|---------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,00116 | 0,00058 | 0,12 | 0,886 |
| Error | 6 | 0,02807 | 0,00468 | | |
| Total | 8 | 0,02922 | | | |

S = 0,06839 R-Sq = 3,95% R-Sq(adj) = 0,00%

| Level | N | Mean | StDev | Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev |
|-------|---|--------|--------|---|
| 1 | 3 | 0,9467 | 0,0416 | (-----*-----) |
| 2 | 3 | 0,9200 | 0,0917 | (-----*-----) |
| 3 | 3 | 0,9400 | 0,0624 | (-----*-----) |

0,840 0,900 0,960 1,020

Pooled StDev = 0,0684

One-way ANOVA: Ni-230 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000956 | 0,000478 | 4,78 | 0,057 |
| Error | 6 | 0,000600 | 0,000100 | | |
| Total | 8 | 0,001556 | | | |

S = 0,01 R-Sq = 61,43% R-Sq(adj) = 48,57%

| Level | N | Mean | StDev | Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev |
|-------|---|---------|---------|---|
| 1 | 3 | 0,97667 | 0,01155 | (-----*-----) |
| 2 | 3 | 0,97333 | 0,01155 | (-----*-----) |
| 3 | 3 | 0,95333 | 0,00577 | (-----*-----) |

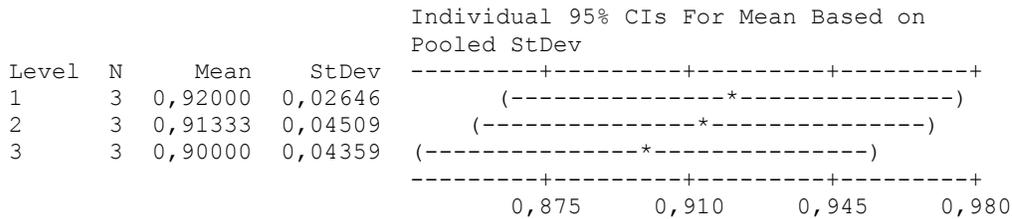
0,945 0,960 0,975 0,990

Pooled StDev = 0,01000

One-way ANOVA: Pb-220 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|---------|---------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,00062 | 0,00031 | 0,20 | 0,823 |
| Error | 6 | 0,00927 | 0,00154 | | |
| Total | 8 | 0,00989 | | | |

S = 0,03930 R-Sq = 6,29% R-Sq(adj) = 0,00%

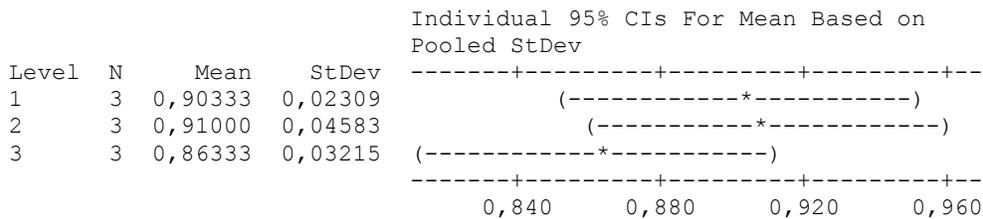


Pooled StDev = 0,03930

One-way ANOVA: Sb-206 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|---------|---------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,00382 | 0,00191 | 1,56 | 0,284 |
| Error | 6 | 0,00733 | 0,00122 | | |
| Total | 8 | 0,01116 | | | |

S = 0,03496 R-Sq = 34,26% R-Sq(adj) = 12,35%

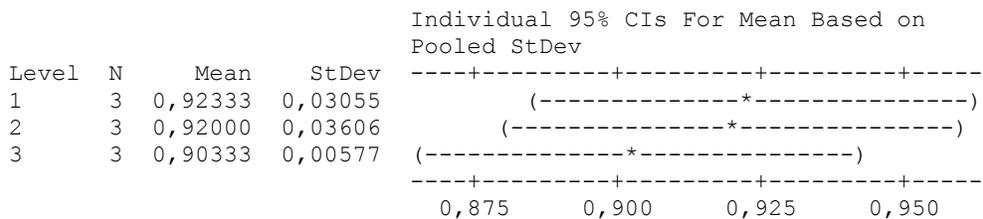


Pooled StDev = 0,03496

One-way ANOVA: Se-203 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,000689 | 0,000344 | 0,46 | 0,654 |
| Error | 6 | 0,004533 | 0,000756 | | |
| Total | 8 | 0,005222 | | | |

S = 0,02749 R-Sq = 13,19% R-Sq(adj) = 0,00%

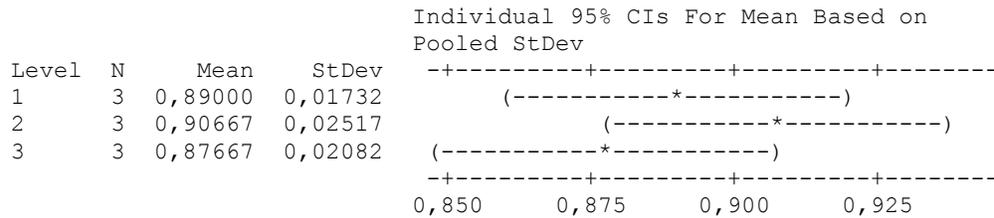


Pooled StDev = 0,02749

One-way ANOVA: Sn-283 versus Fator

| Source | DF | SS | MS | F | P |
|--------|----|----------|----------|------|-------|
| Fator | 2 | 0,001356 | 0,000678 | 1,49 | 0,299 |
| Error | 6 | 0,002733 | 0,000456 | | |
| Total | 8 | 0,004089 | | | |

S = 0,02134 R-Sq = 33,15% R-Sq(adj) = 10,87%



Pooled StDev = 0,02134

ANEXO E: Certificados dos Materiais de Referência

| | | | |
|--|---|---------------------------|-------|
|  Institute for Reference Materials and Measurements |  European Reference Materials | | |
| CERTIFICATE OF ANALYSIS | | | |
| ERM[®]- EC681K | | | |
| LOW DENSITY POLYETHYLENE | | | |
| | Mass Fraction | | |
| | Certified value ¹⁾ | Uncertainty ²⁾ | Unit |
| As | 29.1 | 1.8 | mg/kg |
| Br | 0.77 | 0.04 | g/kg |
| Cd | 137 | 4 | mg/kg |
| Cl | 0.80 | 0.05 | g/kg |
| Cr | 100 | 5 | mg/kg |
| Hg | 23.7 | 0.8 | mg/kg |
| Pb | 98 | 6 | mg/kg |
| S | 0.63 | 0.04 | g/kg |
| Sb | 99 | 6 | mg/kg |
| <small>1) Unweighted mean value of the means of 5-14 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).</small> | | | |
| <small>2) The certified uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2.78$ for Cr and $k = 2$ for all other elements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.</small> | | | |
| This certificate is valid for one year after purchase. | | | |
| Sales date: | | | |
| The minimum amount of sample to be used is 150 mg. | | | |
| NOTE | | | |
| European Reference Material ERM [®] -EC681k was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials [®] co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (http://www.erm-crm.org). | | | |
| Accepted as an ERM [®] , Geel, May 2007 | | | |
| Signed:  | | | |
| Prof. Dr. Hendrik Emons Unit for Reference Materials EC-DG JRC-IRMM Retieseweg 111 2440 Geel, Belgium | | | |

ANEXO E: Certificados dos Materiais de Referência

| | | |
|---|---|--------------------------------------|
|  Institute for Reference Materials and Measurements |  European Reference Materials | |
| CERTIFICATE OF ANALYSIS ERM® - EC680K | | |
| LOW DENSITY POLYETHYLENE | | |
| | Mass Fraction | |
| | Certified value ¹⁾ [mg/kg] | Uncertainty ²⁾ [mg/kg] |
| As | 4.1 | 0.5 |
| Br | 96 | 4 |
| Cd | 19.6 | 1.4 |
| Cl | 102.2 | 3.0 |
| Cr | 20.2 | 1.1 |
| Hg | 4.64 | 0.20 |
| Pb | 13.6 | 0.5 |
| S | 76 | 4 |
| Sb | 10.1 | 1.6 |
| <p>1) Unweighted mean value of the means of 5-14 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).</p> <p>2) The certified uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2.78$ for Cr and $k = 2$ for all other elements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.</p> | | |
| <p>This certificate is valid for one year after purchase. Sales date: The minimum amount of sample to be used is 150 mg.</p> <p>NOTE European Reference Material ERM®-EC680k was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (http://www.erm-crm.org).</p> <p>Accepted as an ERM®, Geel, May 2007</p> <p>Signed: </p> <p>Prof. Dr. Hendrik Emons Unit for Reference Materials EC-DG JRC-IRMM Retieseweg 111 2440 Geel, Belgium</p> | | |