

A ESPECTROMETRIA ATÔMICA E A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM MATERIAL POLIMÉRICO

Solange Cadore*, Érika Matoso e Mirian Cristina Santos

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 16/4/07; aceito em 26/10/07; publicado na web em 1/9/08

ATOMIC SPECTROMETRY AND THE DETERMINATION OF METALS IN POLYMERIC MATERIALS. Polymeric materials are widely used in the chemical industry and are part of our daily lives. Inorganic species may be added to them as additives, anti-oxidizing agents, stabilizers, plasticizers, colorants and catalysts and may be present in a wide range of concentrations. Their determination demands the development of analytical methods considering different kinds of polymeric materials, their composition and the final use of the material. Although many different analytical techniques may be used, this review emphasizes those based on atomic absorption and emission spectrometry. Solid sampling techniques and digestion methods are described and discussed and compared considering published results.

Keywords: polymers; inorganic constituents; polymer dissolution.

INTRODUÇÃO

Os polímeros constituem um importante grupo de materiais de engenharia pela sua facilidade de produção e variadas aplicações. Esses materiais incluem desde líquidos de baixa viscosidade e borrachas elásticas até sólidos rígidos.^{1,2}

Com a finalidade de melhorar as propriedades físicas dos polímeros, especialmente as mecânicas e térmicas, são adicionados compostos denominados aditivos, que podem ser: estabilizador, plastificante, carga, corante e pigmento, lubrificante, catalisador etc. Muitos destes aditivos são compostos inorgânicos e com o crescente uso dos polímeros, principalmente os plásticos, nas indústrias de alimentos (embalagens) e de brinquedos existe uma necessidade crescente de métodos para determinação de íons de metais, em especial aqueles que podem apresentar caráter tóxico.^{3,4}

A escolha de uma técnica analítica adequada para a determinação de elementos metálicos em polímeros depende de vários fatores: preparo de amostra, limite de detecção das técnicas disponíveis, precisão, exatidão, faixa de concentração, interferências e tempo de análise. Esses fatores serão discutidos ao longo deste trabalho, que avalia o uso de técnicas espectroanalíticas, baseadas nos fenômenos de absorção e emissão atômica. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou com atomização eletrotérmica (ETAAS e, especialmente GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite) e a espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP OES) são técnicas bem estabelecidas e bastante utilizadas em laboratórios de pesquisa, desenvolvimento e prestação de serviços. A técnica de espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), a espectrometria de emissão com plasma induzido por laser (LIBS), a fluorescência de Raios-X (XRF) e a análise por ativação com nêutrons (NAA) também são utilizadas, porém em menor escala, devido a diferentes fatores como complexidade da técnica, custo operacional, limite de detecção, etc.

A determinação de elementos metálicos em material polimérico só recentemente despertou o interesse da comunidade científica mundial e, no Brasil, poucos grupos dedicam-se a esse tema. A maior

contribuição até o momento é dos pesquisadores que atuam na área de alimentos, cujo interesse é o de estabelecer a quantidade de íons inorgânicos, possivelmente tóxicos ou prejudiciais à aparência, cor, sabor e qualidade dos alimentos, que migram das embalagens confeccionadas com material polimérico para o alimento.⁵

Poucos grupos brasileiros dedicam-se à caracterização inorgânica dos diferentes materiais poliméricos, seja a matéria-prima⁶ ou o seu produto final,⁷ apesar da crescente conscientização da necessidade de conviver e de descartar de forma correta e adequada esse tipo de material, que faz parte do dia-a-dia do homem.

MATERIAIS POLIMÉRICOS

Plásticos são polímeros que podem ser moldados em formas apropriadas, tais como tubos, filmes, fios, tecidos, revestimentos e peças diversas. Os plásticos têm cada vez mais aplicações em diversos setores, como na construção civil, indústria automotiva, produção de eletro-eletrônicos e embalagens. A importância destes materiais pode ser observada no cotidiano, onde uma grande quantidade de objetos de plásticos sustenta uma intensa atividade industrial, originando muitos empregos.⁸

No mercado de embalagens, o plástico ocupa o primeiro lugar entre os maiores produtores para o setor alimentício. Estas embalagens podem estar na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes. Os filmes especiais e as embalagens plásticas laminadas (com as suas propriedades de barreira a gases, a vapor d'água, a aromas ou a luz, além da grande flexibilidade) estão cada vez mais presentes nos supermercados, por atenderem às exigências do consumidor quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos.⁹

O desenvolvimento de processos de fabricação dos polímeros sintéticos foi, mais do que qualquer outro fator, o responsável pelo notável crescimento da indústria química no século XX. Ao mesmo tempo, muitos cientistas exprimem preocupação sobre a confiança depositada nestes materiais sintéticos. Por serem produtos de origem industrial, e não de processos naturais, a natureza não tem, muitas vezes, meios de lidar com muitos deles.¹⁰

Atualmente, existem centenas de materiais poliméricos manufaturados, os quais são divididos em 11 classes químicas de acordo com

*e-mail: cadore@iqm.unicamp.br

a base utilizada no processo de polimerização. As classes são acetais, acrílicos, amínicos, celulósicos, estirenos, fenólicos, poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliuretanos e vinil.^{11,12}

Certos materiais destacam-se por seu baixo preço e grande facilidade de processamento, o que incentiva seu uso em larga escala. Os principais plásticos dentro dessa categoria são: Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Poli(cloreto de vinila) PVC, Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poliuretano (PU) e Terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS).^{13,14} Na Tabela 1 são apresentadas as principais características e aplicação desses polímeros.

Os aditivos são componentes imprescindíveis aos materiais poliméricos, pois aperfeiçoam as características de processamento de quase todos os plásticos industriais importantes, proporcionando,

além disto, a modificação das propriedades do produto, de acordo com a aplicação desejada. A seleção dos aditivos para a elaboração de concentrados ou compostos é feita com base em restrições de processo e utilização final do produto. Dentre os aditivos mais importantes destacam-se: antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos (como Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn), agentes antibloqueadores, agentes acoplantes, plastificantes (ex. fosfatos), cargas, pigmentos e corantes, retardantes de chama (ex. Sb₂O₃ combinado a agentes orgânicos bromados), lubrificantes, modificadores de impacto, etc. Entretanto, pouco se sabe sobre o teor e a função dos constituintes inorgânicos nos aditivos químicos utilizados no processamento de material polimérico, bem como o risco que podem causar ao homem.¹³⁻¹⁵

Tabela 1. Principais características e aplicações dos polímeros PE, PP, PS, PVC e PET^{13,14}

Polímero	Principais propriedades	Aplicação
Polietileno(PE)	Baixo custo; elevada resistência química; maciez e flexibilidade; excelentes propriedades isolantes; baixa permeabilidade à água; atóxico; inodoro.	PE de baixa densidade: filmes, laminados, recipientes, embalagens, brinquedos, isolamento de fios. PE de baixa densidade linear: embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos. PE de alta densidade: garrafas, brinquedos, filmes, materiais hospitalares, tubos, tanques de combustível automotivos. PE de ultra alto peso molecular: engrenagens, componentes para bombas de líquidos corrosivos, implantes de ossos artificiais.
Polipropileno (PP)	Baixo custo; elevada resistência química e a solventes; fácil moldagem e coloração; alta resistência à fratura por flexão ou fadiga; boa resistência ao impacto boa estabilidade térmica (>15 °C); maior sensibilidade à luz e a agentes de oxidação.	Brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, tubos para canetas, filmes orientados, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, auto-peças.
Poliestireno (PS)	Fácil processamento; fácil coloração; baixo custo; alta resistência a ácidos e álcalis; baixa densidade e absorção de umidade; baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries.	Peças de máquinas e automóveis, gabinetes de TV e rádio, aparelhos eletrônicos, utensílios domésticos, brinquedos, isolantes térmicos, protetor de equipamentos.
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	Baixo custo; elevada resistência à chama; processamento demanda um pouco de cuidado.	Fabricação de tubos, carcaças de utensílios domésticos, revestimento de fios e cabos, composição de tintas, encerados de caminhão.
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	Boa resistência mecânica, térmica e química; boas propriedades de barreira: absorção de oxigênio é 10 a 100 vezes menor que nos outros plásticos.	Garrafas para bebidas carbonatadas, óleos vegetais, produtos de limpeza, fibras, películas transparentes e altamente resistentes, resina para moldagem.
Poliuretano (PU)	Pode ser estendido para melhorar suas propriedades; resistência a rasgos e impactos; estabilidade térmica.	Materiais de revestimento, fibras, adesivos, borrachas, espumas e plásticos, peças de automóveis.
Terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS)	Resistente à abrasão; impermeável à água e ligeiramente permeável ao vapor; flexível; a resistência química depende da composição da resina; atóxico.	Confecção de móveis, componentes para a indústria automotiva, chassis de televisores, rádios, painéis

Dentre os aditivos, os pigmentos e corantes utilizados para dar coloração aos plásticos são considerados potencialmente tóxicos, devido à sua composição química.^{13,14}

Na Tabela 2 estão descritos os principais pigmentos e corantes utilizados nos processos de produção dos plásticos e a composição química desses pigmentos.¹⁶

Como pode ser observado na Tabela 2, muitos dos pigmentos inorgânicos empregados na coloração dos polímeros apresentam alguns elementos potencialmente tóxicos e podem passar essa toxicidade para os materiais poliméricos. Assim, quantificá-los é uma necessidade e um desafio, especialmente pelo fato de haver centenas de diferentes procedimentos sintéticos envolvidos na produção de cada uma das partes desses materiais. Desta forma, são necessários métodos de preparo de amostras adequados e técnicas de análise com alta sensibilidade para a determinação desses elementos, que muitas vezes estão presentes na amostra em baixos níveis de concentração. A seguir serão discutidos os métodos de dissolução utilizados para materiais poliméricos.

DISSOLUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A dissolução de materiais poliméricos geralmente é similar à de outros materiais orgânicos, utilizando ácido nítrico em frascos fechados, a altas temperaturas, ou ácido sulfúrico e um agente oxidante, em altas temperaturas e à pressão atmosférica. Entretanto, se a matriz polimérica for muito hidrofóbica, podem aparecer resíduos sólidos sobre a superfície do digerido, ou o material pode ser só parcialmente digerido, formando uma escória sobre as paredes dos frascos.¹⁷

A não ser que possa ser utilizado um sistema de ablação com laser ou que haja a disponibilidade de um equipamento que permita a amostragem de sólidos, as técnicas de espectrometria de absorção e de emissão atômica, normalmente utilizadas para a determinação de elementos metálicos, necessitam que o analito esteja numa solução aquosa ácida. Assim, um método eficiente para o tratamento do material polimérico é exigido, como a digestão ácida em chapa de aquecimento, calcinação em mufla (tradicional ou por microondas) e digestão assistida por microondas em sistema aberto ou fechado.¹⁸

A literatura descreve trabalhos desenvolvidos com a finalidade de otimizar a dissolução completa das amostras, buscando métodos confiáveis, mais rápidos e que não levem à perda dos analitos. Besecker *et al.*¹⁹ propuseram um método de digestão em forno de microondas com sistema fechado, no qual 0,15 g de amostra (HDPE (polietileno de alta densidade), PS, PE e PP) é tratada com 4,0 mL de ácido nítrico utilizando alta pressão (75 bar). A determinação foi feita por ICP OES e os testes realizados mostraram recuperação dos analitos na faixa de 90 a 100%, indicando que a etapa de preparo da amostra foi adequada.

Eilola e Peramaki²⁰ trabalharam com digestão assistida por microondas, em sistema focalizado, utilizando H_2SO_4 , HNO_3 e H_2O_2 . A determinação de cádmio foi feita em um material de referência de polietileno e os autores obtiveram resultados concordantes com os valores certificados. Como o cádmio não é um elemento volátil, o método foi eficiente. Para elementos voláteis, porém, a digestão em sistema fechado é recomendada.

Perring *et al.*²¹ fizeram um estudo comparativo entre a digestão assistida por microondas (MW) em frasco fechado e em queimador

Tabela 2. Pigmentos e corantes empregados na coloração de plásticos¹⁶

Cor do Plástico	Pigmento (principais componentes)	Comentários
Branco	TiO ₂ ; ZnS; ZnO; Branco de chumbo (Pb(CO ₃) ₂ ·Pb(OH) ₂)	Dentre esses pigmentos, o que contém chumbo é tóxico e passa esta característica ao produto pigmentado.
Preto	Óxido de ferro preto (Fe ₃ O ₄); Sulfeto de antimônio (Sb ₂ S ₃)	O antimônio é potencialmente tóxico.
Amarelo, vermelho e marrom	À base de ferro: Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃ + FeO(OH) + Fe ₃ O ₄); Azul da Prússia (Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃)	_____
Amarelo, laranja, verde	À base de crômio: Amarelo e Laranja de crômio (PbCrO ₄ e PbSO ₄); Verde de crômio (amarelo de crômio + azul da Prússia); Óxido de crômio puro (CrO ₃)	A grande limitação deste pigmento é a presença do chumbo, pois este composto é tóxico, passando esta característica ao produto pigmentado.
Laranja	À base de molibdato: Laranja de molibdato (80% PbCrO ₄ + 15% PbMoO ₄ + 5% PbSO ₄)	A grande limitação deste pigmento é a presença do chumbo, que é tóxico, passando esta característica ao produto pigmentado.
Amarelo, laranja e vermelhos	À base de cádmio: Amarelo, Laranja e Vermelho de cádmio: Cadmopur (CdS, ZnS e CdSe); Cadmopone (CdS, ZnS, BaSO ₄ , CdSe).	A toxicidade destes pigmentos é devida ao cádmio, que limita o seu uso em algumas aplicações.
Amarelo	À base de níquel: Titanato de níquel (NiTiO ₃)	_____
Esverdeado, avermelhado	À base de silicatos: Azul ultramar (Sílica 34-43%, Alumínio 20-28%, enxofre 10-16% e Óxido de enxofre 12-20%)	Grandes quantidades de alumínio podem causar distúrbios neurológicos.
Laranja, vermelho	À base de mercúrio: Mercadium (CdS + HgS)	O fator limitante desse corante é a presença de cádmio e mercúrio, que são tóxicos.
Azul	À base de cobalto: Azul de Cobalto (CoO·Al ₂ O ₃)	O cobalto é essencial em baixas concentrações, mas é tóxico em altas concentrações.

de alta pressão (HPA), para plásticos usualmente utilizados na indústria de alimentos. Para o HPA o uso de uma combinação de ácidos sulfúrico e nítrico foi eficiente para dissolver todos os materiais testados (PE, HDPE, PB, PET, PP) com exceção do PS, para o qual foi utilizado somente ácido nítrico. Para a digestão por MW, uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico e água oxigenada foi eficiente, exceto para PS, para o qual, similarmente ao HPA, foi utilizado somente ácido nítrico. Foram determinados os contaminantes Pb, Cd, Cr e Hg pelas técnicas de ICP-MS, ICP OES e CV AAS (Hg) (espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio). As duas técnicas de digestão de amostras mostraram bons resultados, após ensaios de recuperação, no entanto, a preparação por HPA foi mais demorada, embora tenha conduzido a fatores de recuperação ligeiramente maiores que os obtidos por MW. Em relação às técnicas utilizadas, ICP-MS levou a limites de detecção mais baixos, uma vez que a técnica é mais sensível, sendo aconselhável o seu uso quando a concentração do analito é baixa.

Em alguns casos, métodos tradicionais para o tratamento da amostra ainda são utilizados, ao invés da digestão assistida por MW ou HPA. Moor *et al.*²² utilizaram a técnica de ICP-MS para a determinação de impurezas (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Na e Ag) em PVDF (fluoreto de polivinilideno) utilizado para sistemas de distribuição de água ultra-pura para manufatura de semicondutores. A amostra foi preparada por calcinação e posterior digestão ácida. Os fatores de recuperação ficaram entre 60-90%, com exceção dos íons Ag^+ (abaixo de 10%), que formam compostos voláteis na presença de fluoreto, os quais são perdidos no processo de queima. Os valores próximos de 60%, para os demais elementos, provavelmente são decorrentes de perdas durante o processo. Os limites de determinação encontrados foram da ordem de ng g^{-1} , os quais podem ser atingidos por se trabalhar com uma massa relativamente grande de amostra (foram calcinadas 2 g), lembrando-se que não seria possível trabalhar com essa massa em um sistema assistido por microondas.

Ernst *et al.*²³ compararam dois procedimentos de digestão para plásticos reciclados de equipamentos eletrônicos. Para o primeiro método, cerca de 500 mg de amostra foram tratados com 10 mL de H_2SO_4 concentrado em um frasco de Kjeldahl, que foi aquecido até a formação de uma solução de cor preta (~30 min). Posteriormente foi adicionada solução de H_2O_2 (30% v/v), gota a gota, para evitar reação violenta. A mistura foi novamente aquecida até a obtenção de uma solução clara. No caso de materiais poliméricos de cor preta, devido à presença de carbono preto, o H_2O_2 foi substituído por HNO_3 . Para eliminar o excesso de H_2O_2 ou HNO_3 a solução resultante foi novamente aquecida. Após o resfriamento, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado, para estabilizar o antimônio presente em algumas amostras, e água até completar o volume de 100 mL. Para o procedimento assistido por radiação microondas, cerca de 150 mg de material plástico foram tratados com 5 mL de HNO_3 concentrado, 1,5 mL de solução 50% (v/v) de HBF_4 , 1,5 mL de H_2O_2 (30% v/v) e 1,0 mL de água. O material foi digerido em forno de microondas fechado (Ethos 1600, MLS GmbH Mikrowellen Laborsysteme) durante 45 min, onde a pressão máxima aplicada foi de 480 watts. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para frascos de 25 mL e o volume completado com água. A quantificação de Pb, Cd e Sb em plásticos reciclados de equipamentos eletrônicos foi feita por espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF), FAAS, ETAAS e ICP OES. Esta última técnica permitiu a determinação simultânea dos elementos nas amostras de plásticos dissolvidos por radiação microondas, mostrando ser este o melhor procedimento analítico. A digestão em frasco aberto apresentou perdas dos analitos, além de mudanças na matriz (especialmente devidas à perda de SO_2). Foi feita também a análise pelos métodos de AAS, mas o tempo necessário para as determinações monoelementares foi

significativamente maior. A EDXRF permitiu a quantificação rápida e adequada de Cd e Sb. As determinações de Pb foram prejudicadas devido às diferentes quantidades de retardante de chama (compostos bromados).

ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR EM POLÍMEROS

O interesse pela análise química dos materiais poliméricos é decorrente da presença de substâncias potencialmente tóxicas provenientes da adição de aditivos, estabilizantes e pigmentos no processo de produção e também devido à presença de halogênios, principalmente cloro e bromo, usados como retardantes de chama.²⁴

A análise elementar de materiais poliméricos é muito comum na indústria de polímeros e em laboratórios de pesquisa, onde são utilizados diversos métodos analíticos e protocolos. Entre eles está o método ISO 344 estabelecido para plásticos, mas que não é apropriado para a análise elementar em polímeros.²⁵ De forma geral, a aplicação efetiva de um método para análise elementar depende, entre outros fatores, da habilidade do analista e das regras estabelecidas pelo laboratório. Como cada laboratório segue um protocolo próprio, esta situação impede a comparação dos resultados analíticos obtidos por diferentes indústrias, instituições governamentais e outras instituições.²⁶ Outro problema da análise elementar é que os protocolos analíticos usados frequentemente envolvem o tratamento químico ou mecânico do polímero, por exemplo para remover o material base e transferir as espécies de interesse para uma solução aquosa. Com este pré-tratamento da amostra, há risco considerável de contaminação ou perda do analito, conduzindo assim a resultados inexatos ou suspeitos.²⁶

Para verificar a exatidão e a precisão do método, são utilizados materiais de referência certificados (CRM). Porém, existem poucos CRMs produzidos a partir de materiais poliméricos, voltados para a determinação de elementos metálicos. Do ponto de vista analítico, a falta de CRMs é um problema contínuo para o estabelecimento efetivo de métodos de análise, porque dificulta o desenvolvimento, a produção e os níveis de controle, impedindo a introdução efetiva de sistemas de qualidade garantida para a análise elementar. Além disso, em termos de meio ambiente, a falta de um material polimérico certificado para a análise de metais pesados pode impedir a implementação efetiva da EC-diretiva 94/62/EC relativa a embalagens plásticas.²⁷ Esta diretiva regula as quantidades de íons inorgânicos (Cd, Cr, Hg, e Pb) em plásticos.

Várias técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas na determinação de constituintes inorgânicos em amostras poliméricas. Estas técnicas podem ser classificadas em dois grupos: 1) espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS); e 2) fluorescência de raios-X (XRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA), que podem ser empregadas para análise da amostra sólida, com um mínimo de pré-tratamento da amostra. Neste trabalho serão consideradas, principalmente, as técnicas do grupo 1.

O princípio das técnicas de AAS baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental.²⁸

A FAAS é uma técnica tipicamente monoelementar, de fácil operação e com um custo relativamente reduzido, onde a célula de atomização é a chama. Cerca de 90% da amostra introduzida é perdida devido ao ineficiente processo de nebulização e o tempo médio de residência dos átomos gasosos na região de observação é baixo. Esses dois fatores afetam negativamente a sensibilidade da técnica, principalmente para os elementos mais refratários.²⁹ Assim, trata-se de uma técnica ideal para análise elementar em níveis de mg L^{-1} ,

quando é necessária a determinação de poucos elementos, em um grande número de amostras.³⁰

A técnica de GFAAS difere da FAAS principalmente em relação ao sistema de introdução de amostras e à célula de atomização que, ao invés de uma chama, consiste em um tubo de grafite pirolítico com 2 a 4 cm de comprimento.^{30,31}

A GFAAS apresenta limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e, além da sensibilidade, apresenta vantagens em relação à FAAS pelo reduzido volume de amostra requerido e também pelo baixo consumo de gases (argônio). Além disso, apresenta capacidade de análise direta de amostras sólidas.³⁰

ICP OES é uma técnica capaz de determinar mais de 70 elementos e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio.³² A energia do plasma é usada para converter os átomos e as moléculas em um estado excitado. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção.³² A técnica de ICP OES apresenta capacidade multielementar e determina com boa sensibilidade elementos refratários, mas apresenta limites de detecção mais elevados que aqueles obtidos por GFAAS.

ICP-MS é uma poderosa técnica para a determinação de elementos em nível de traços e para análises isotópicas. A capacidade multielementar, associada à sua alta sensibilidade, possibilita elevado desempenho para análises de rotina. Por outro lado, ICP-MS combina a rapidez e a capacidade analítica do ICP OES com a sensibilidade do GFAAS,^{30,33} caracterizando-se por limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, um dos aspectos críticos para a técnica de ICP-MS é a ocorrência de severos processos de interferências matriciais, que exige criteriosa seleção de condições de calibração. A análise direta de sólidos é uma alternativa simples para a análise de polímeros devido à dificuldade de dissolução desses materiais. A amostragem sólida em GF AAS e ETV-ICP-MS (ICP-MS com vaporização eletrotérmica) tem sido utilizada com sucesso para a determinação de elementos metálicos em diversos tipos de plásticos. A ETV-ICP-MS tem a vantagem de ser multielementar e com valores de limites de detecção melhores que em GF AAS.³⁴

Várias técnicas de ablação por laser têm sido aplicadas na análise de aditivos metálicos em polímeros: espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS), onde a espectrometria de emissão óptica é diretamente aplicada para a produção de um plasma a partir de um pulso de laser;³⁵ espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com ablação por laser (LA - ICP OES) e LA - ICP - MS (espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com ablação por laser). Entretanto, a literatura não descreve trabalhos para a determinação de halogênios em polímeros utilizando as técnicas de amostragem por laser. A razão para este fato é a baixa densidade de átomos no estado excitado e a baixa eficiência de ionização dos halogênios no plasma usado em ICP OES e ICP-MS, respectivamente.³⁶

A seguir, serão apresentados exemplos de aplicações dessas técnicas na quantificação de elementos metálicos em materiais poliméricos, que podem ter diferentes objetivos: quantificar esses elementos metálicos, visando a caracterização da amostra polimérica, verificar se a amostra obedece a legislação, quanto à presença de um elemento em particular ou, então, estudar o efeito do material polimérico sobre uma amostra nele acondicionada (estudos de migração).

Estudos de migração de elementos metálicos de material polimérico

A determinação de elementos metálicos em polímeros é importante para assegurar que os limites dos elementos potencialmente tóxicos obedeçam a regulamentação considerando-se, por exemplo, a grande quantidade de polímeros empregada na fabricação de brinquedos,

os quais estão em contato direto com crianças, que muitas vezes os levam à boca. Além disso, existem os polímeros empregados para acondicionar alimentos e cosméticos, que podem ser contaminados através de migração de diferentes espécies químicas.

Para os testes de migração, alguns autores avaliam apenas a amostra acondicionada no material polimérico, enquanto outros avaliam também o material polimérico. Assim, essas análises podem envolver ou não uma etapa de tratamento prévio da amostra.

Estudos de migração dos contaminantes do recipiente para o conteúdo (bebidas e alimentos) foram realizados por Kakimoto *et al.*³⁷ e Nerin *et al.*³⁸ Nestes trabalhos, a determinação dos íons metálicos foi feita na solução em contato com o polímero (PET) usando a técnica de ICP-MS. Já Kolasa *et al.*³⁹ realizaram o estudo de migração em frascos de PET, PE e PVC pela técnica de AAS.

Kakimoto *et al.*³⁷ desenvolveram um teste quantitativo para medir a migração de Ge e Sb de produtos confeccionados com PET. A amostra foi imersa em ácido acético 4% por 30 min a 60 e 90 °C e a solução foi analisada por ICP-MS. Os estudos de recuperação mostraram valores de 100 e 101%, para Ge e Sb, e desvio padrão relativo de 1,7 e 2,3%, respectivamente.

Nerin *et al.*³⁸ coletaram cerca de 600 amostras de frascos PET reciclados e avaliaram semi-quantitativamente 50 delas buscando contaminantes em potencial. Seis dessas últimas amostras foram enriquecidas com uma seleção de contaminantes, três eram amostras não utilizadas e duas consistiam de material submetido a processo de limpeza. A análise foi feita de forma “cega”, sem a identificação das respectivas amostras. Os resultados mostraram que a maior parte da contaminação das amostras ocorreu durante o primeiro uso do material polimérico (envase de bebidas). O teste de migração dos elementos em estudo não identificou nenhuma contaminação severa e apenas silício, sódio e cálcio mostraram concentrações acima de 50 $\mu\text{L mL}^{-1}$.

A migração do cobre em garrafas de PE, utilizadas para acondicionar água mineral, e PET e PVC usados para óleos comestíveis foi investigada.³⁹ A água e o óleo de girassol acondicionados foram analisados, sendo recomendado o procedimento de adição do analito. Os resultados mostraram que a migração do cobre do material polimérico para as amostras em estudo permanece rigorosamente dentro dos valores permitidos (< 30 mg/kg).

Shotyk e seu grupo^{40,41} estudaram a contaminação de águas acondicionadas em garrafas PET, quanto à presença de antimônio. Foi feito um estudo com 12 marcas de água mineral engarrafada, comercializadas no Canadá e na Europa, comparando os resultados obtidos com água desionizada, também acondicionada em frasco PET. Posteriormente este estudo foi ampliado para 132 marcas de água mineral provenientes de 28 países. A contaminação por antimônio ocorre devido ao uso de Sb_2O_3 como catalisador na produção do PET. De maneira geral, os teores de antimônio encontrados atendem a legislação, com poucas amostras apresentando teores elevados desse elemento. Interessante foi o resultado descrito pelos autores no segundo trabalho,⁴¹ que fez uma avaliação em relação ao tempo de estocagem, à temperatura ambiente. Para as amostras do Canadá observou-se um aumento médio de 19% no teor de Sb, num período de 6 meses, enquanto amostras provenientes de 11 países europeus apresentaram um aumento de 90% no teor de Sb, nas mesmas condições de estocagem.

Determinação de elementos metálicos no material polimérico

Análise de polímeros após pré-tratamento da amostra

Geralmente, a determinação de íons metálicos por espectrometria atômica é precedida por uma etapa de tratamento da amostra, visando a obtenção dos analitos numa solução.

No estudo desenvolvido por Ernst *et al.*,²³ Cd e Sb foram determinados por FAAS em amostras de material polimérico provenientes de resíduos de eletro-eletrônicos digeridos pelos métodos Kjeldahl (utilizando $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ou HNO_3) e digestão assistida por radiação microondas em frascos fechados (utilizando $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$), conforme discutido anteriormente. As amostras foram enriquecidas antes da análise por FAAS. Para o Sb foram encontrados valores de recuperação entre 115-140%, em meio de H_2SO_4 e 110-120% utilizando o método de digestão assistida por radiação microondas. O problema com as recuperações, obtidas com o emprego de H_2SO_4 , pode estar relacionado ao fato de que este gerou altos valores de branco, não repetíveis. De acordo com os autores, a digestão por microondas não forneceu uma relação linear entre concentração e absorvância e para contornar esse problema foram realizados experimentos de adição e recuperação nas amostras digeridas. A determinação por GF AAS usando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)$ como modificadores químico, mostrou bons resultados para o teste de recuperação dos analitos (96-106%). Os autores também utilizaram as técnicas de GFAAS, ICP OES e EDXRF para a análise de plástico proveniente de TVs, computadores, impressoras, *walkie-talkies* para reciclagem. A aplicação de EDXRF como um método não destrutivo requer um processo de calibração com padrões de matriz próxima à das amostras analisadas, o que não é simples de se conseguir para o caso de polímeros. Neste caso, o preparo das amostras para EDXRF foi feito misturando-se 10 mL da solução digerida por microondas (para análises por GFAAS e ICP OES) com 7,5 mL de solução NaOH 5 mol L^{-1} e 0,5 g de carvão ativo. Após 2 h de agitação, a mistura foi seca e as medidas realizadas diretamente no pó ou após prensagem (lâmina circular de 30 mm de diâmetro e 250 μm de espessura). Os padrões foram preparados de maneira semelhante, mas ao invés da amostra foi digerido padrão de poliestireno puro com a adição dos analitos. Os resultados obtidos foram equivalentes, independentemente da técnica utilizada.

Desde 1998, a Diretiva EU 94/62/EC, define limites para os metais pesados em materiais utilizados para embalagens.²⁷ Em 2001, esse limite foi fixado em 100 mg/kg. Em vista disto, alguns trabalhos têm procurado desenvolver métodos confiáveis e mais rápidos, para que possam ser empregados em análises de rotina.⁴²⁻⁴⁵

Diemer e Heumann⁴² desenvolveram um método para a determinação de Pb, Cd, Cr e Hg em poliolefinas por ICP-MS, usando como calibração a diluição isotópica, após o pré-tratamento da amostra com ácido nítrico utilizando HPA (*high pressure asher*). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por ionização térmica (TI-IDMS) mostrando boa concordância. As duas técnicas foram aplicadas em uma amostra proveniente de um estudo interlaboratorial do PERM (*Polymeric Elemental Reference Material*) da União Européia, EU, no qual participaram 16 laboratórios de 9 países diferentes, aplicando várias técnicas para determinação, tais como, ICP OES, AAS e NAA e ICP-MS com e sem diluição isotópica. Os resultados obtidos com as diferentes técnicas foram concordantes, dentro dos limites de incerteza do estudo. Os limites de detecção (três vezes o desvio padrão para o branco), considerando uma massa de amostra de 0,25 g variaram de 5 a 164 ng g^{-1} .

Um outro programa interlaboratorial, com 12 participantes, determinou o teor de Pb, Cr e Cd em dois tipos de polímeros (PVC e PU). Seis participantes utilizaram espectrometria de absorção atômica (2 FAAS e 4 GF AAS). A digestão da amostra foi feita de diferentes formas, escolhidas pelos participantes, mas a maioria selecionou a mineralização assistida por microondas. Enquanto a amostra de PVC mostrou resultados concordantes entre os participantes, a amostra de PU mostrou problemas de repetibilidade e reprodutibilidade. O estudo mostrou ainda que a escolha adequada do tratamento da amostra é mais importante que a escolha de uma ou outra técnica analítica.⁴⁶ Em outro projeto do PERM⁴⁷ foram avaliadas as concentrações de Cd, Cr

e Pb em polietileno, gerando dois novos materiais de referência, BCR CRM 680 e BCR CRM 681. As amostras foram digeridas utilizando ácido nítrico em HPA. Para a determinação de Cd e Pb foi utilizada a técnica de ICP-MS com diluição isotópica e para a determinação de Cr, a técnica de TI-IDMS. Foram feitos 6 preparos das amostras para determinação de Cd e Pb e 4 preparos para a determinação de Cr. O valor de referência para cada elemento foi calculado como uma média das determinações e para o cálculo da incerteza foram considerados os desvios nas pesagens, diluições e brancos.

Com a finalidade de limitar o descarte de Cr(VI) no ambiente, a EU lançou várias diretrizes. A diretriz que se aplica à indústria automotiva, grande consumidora de material polimérico, é a n° 2053/CE⁴⁸ que tem por objetivo minimizar o impacto dos veículos em desuso no meio ambiente. Esta diretiva limita o uso de substâncias consideradas tóxicas, como chumbo, mercúrio, cádmio e cromo ao mínimo possível no processo de fabricação do veículo. Como um exemplo, tem-se o limite no uso de Cr(VI) em coberturas anti-corrosão a 2 g, para o veículo inteiro. Para verificar a conformidade dos materiais usados pela indústria automobilística, Séby *et al.*⁴⁹ desenvolveram métodos para determinação de Cr total, utilizando a técnica de ICP-MS com quadrupolo. Foi utilizado um sistema aberto de digestão assistida por microondas, com HNO_3 e com uma mistura de HNO_3 e H_2O_2 para amostras plásticas de assento de automóveis. Os resultados de ICP-MS foram comparados com aqueles obtidos por (HR) ICP-MS (espectrometria de massas acoplada à espectrometria por plasma indutivamente acoplado de alta resolução) para verificar a influência da mistura para digestão na detecção dos isótopos de Cr. Este trabalho não mostrou ensaios de exatidão com amostras certificadas, por falta de materiais de referência de mesma matriz, mas, para verificar os resultados obtidos, foram comparados os diferentes processos de digestão. Os autores concluíram que a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em um sistema de microondas aberto é eficiente para a digestão deste tipo de amostra e que a técnica de ICP-MS com quadrupolo pode ser utilizada, reduzindo problemas de interferência através do monitoramento do isótopo $^{53}\text{Cr}^+$.

Amostragem direta de polímeros

Existe uma tendência em se buscar métodos de amostragem sólida direta para a determinação de íons metálicos em polímeros, visando um tempo menor de análise e menor manipulação da amostra, redução do risco de contaminação e perda do analito, embora existam alguns problemas que inviabilizam o uso destas técnicas como, por exemplo, a falta de homogeneidade da amostra, efeitos da matriz e dificuldade em se obter padrões sólidos. No entanto, alguns trabalhos têm empregado a técnica de amostragem sólida com sucesso.

Janssen *et al.*⁵⁰ determinaram Pb, Cr, Cu e Ni em polietileno, utilizando GF AAS. Quantidades de até 1 mg de polietileno, sem tratamento prévio, foram pesadas em microbalança diretamente para um recipiente de grafite. A determinação foi feita utilizando três etapas de aquecimento: 500, 1000 e 2600 °C, para Ni, Cu e Cr, e 300, 700 e 2200 °C, para o Pb, encontrando significativas percentagens dessas espécies no polietileno: 0,2% Pb; 0,03% Cr; 0,05% Cu e 0,06% Ni.

Belarra *et al.*⁵¹ utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica por atomização eletrotérmica com amostragem de sólidos (SS-ETAAS) para a determinação de Sn em PVC. Alternativamente, foi feita a digestão ácida da amostra com H_2SO_4 e H_2O_2 para comparação dos resultados, na qual os autores utilizaram soluções de referência aquosas para a calibração. O teor de Sn em PVC é da ordem de 1% e a sua determinação é afetada pela presença de cloreto na amostra (cerca de 50%). Para a amostra sólida, nenhum sinal analítico foi obtido ($T_p = 800$ °C e $T_{at} = 2400$ °C). A adição de Pd à amostra sólida permite a obtenção de um sinal, mas este é 50% menor que aquele obtido para uma solução de Sn de concentração

semelhante. Os autores contornaram esse problema realizando a etapa de pirólise em duas etapas. Na primeira etapa a matriz orgânica foi eliminada e na segunda, o analito interagiu com o modificador (Pd). A presença de cloreto na amostra leva à formação do composto SnCl_2 , que é altamente volátil. Nestas condições, os resultados obtidos foram concordantes para os dois procedimentos utilizados.

Resano *et al.*⁵² utilizaram a espectrometria de absorção atômica com amostragem sólida para a determinação de fósforo em dois tipos de plástico, PET e PP, com diferentes níveis do analito em sua composição (cerca de 45 e 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$). Para ambas as amostras o teor de P foi monitorado durante o processo de fabricação. Os problemas inerentes à determinação do P por GFAAS foram contornados com o uso de uma mistura de Pd-ácido ascórbico como modificador químico, após testes feitos na ausência de modificador e na presença de Pd; Pd+Mg; Pd+ácido ascórbico e Pd+Ca. As amostras foram cortadas em pequenas porções com uma faca de cerâmica e introduzidas no forno na forma de uma suspensão com o modificador químico. Os autores utilizaram a técnica de ICP OES na comparação dos resultados para as amostras de PP e ICP OES e ETV-ICP-MS para as amostras de PET. Para as análises por ICP OES as amostras de PET foram digeridas com uma mistura de ácido sulfúrico e H_2O_2 , enquanto as de PP foram tratadas com HNO_3 e H_2SO_4 . Os resultados obtidos foram concordantes entre as técnicas. Além das vantagens da amostragem sólida, já citadas, as vantagens da SS-ETAAS a serem consideradas são: um custo menos elevado e possibilidade do uso de maiores quantidades de modificador. Já com a técnica SS-ETV-ICP-MS há a possibilidade de análise multi-elementar e um menor limite de detecção.

A quantificação de P também foi descrita por Lonardo *et al.*⁵³ usando procedimentos para análise direta de amostras de polietileno por espectrometria de fluorescência por atomização eletrotérmica excitada por laser (ETA-LEAFS). Os resultados obtidos foram comparáveis aos obtidos por ETAAS e ICP OES. Para cada uma das técnicas foi utilizado um procedimento diferente para o preparo a amostra. 1) ETA-LEAFS – amostragem sólida direta, chips de 0,1 a 1,0 mg foram introduzidas diretamente na plataforma de L'vov; 2) ETAAS – dissolução de 100 mg de amostra em 6 mL de ácido trifluoracético por 24 h e dissolução para 100 mL com tolueno e amostragem direta; e 3) ICP OES – idem ETAAS, retirada de uma alíquota de 10 mL e evaporação do solvente até 50 μL de solução e posterior diluição em 50 mL de água (eficiência da extração 99,9%). Foram analisadas 6 amostras utilizando as 3 técnicas e os resultados foram estatisticamente equivalentes para 5 delas. Em apenas uma amostra o resultado por amostragem direta para ETA-LEAFS foi menor do que aquele obtido por ETAAS e ICP OES, fato que pode ser explicado pela não homogeneidade da amostra, já que a massa utilizada na amostragem direta é muito pequena.

Resano *et al.*⁵⁴ também determinaram Pd através da amostragem de sólidos em GFAAS, em amostras poliméricas. A presença do Pd no polímero “Carilon” decorre desse elemento ser utilizado como catalisador no seu processo de produção e sua presença no produto final precisa ser controlada. Os autores utilizaram soluções de referências aquosas para a calibração e verificaram que a matriz era removida usando temperaturas de pirólise de 1200 °C e temperatura de atomização de 2400 °C. Nestas condições não ocorreram perdas e o Pd foi determinado sem efeitos de matriz. Os resultados foram concordantes com os obtidos pela dissolução da amostra e análise por GFAAS.

Um importante composto presente em amostras de polipropileno é o titânio, pois fornece informação sobre a atividade do catalisador utilizado no processo de síntese. Kalaydjieva⁵⁵ propôs um método por ETAAS para determinação deste contaminante. Neste caso, como o titânio é um elemento termicamente estável, a amostra passou por um pré-tratamento que incluiu calcinação, eliminação do Si (carregador

de catalisador) com HF e dissolução ácida e os valores obtidos foram concordantes com FAAS e ICP OES. O limite de detecção obtido para o método foi de 12 ng g^{-1} , no entanto, não foi citado o limite obtido nas outras técnicas, para efeito de comparação.

A prata é adicionada ao material polimérico devido a suas propriedades antibacterianas. Resano *et al.*⁵⁶ desenvolveram um método para a determinação de Ag em amostras de polipropileno. Os resultados foram comparados com os obtidos através da dissolução prévia da amostra e posterior análise por FAAS. A dissolução da amostra foi conduzida utilizando H_2SO_4 e H_2O_2 em frascos do tipo Kjeldahl. A temperatura de pirólise de 800 °C foi suficiente para remover a matriz, resultando em um sinal de fundo moderado. A temperatura de atomização utilizada foi de 1800 °C. Os autores verificaram que os sinais obtidos a partir da amostragem sólida eram um pouco mais largos, demorando mais tempo para aparecer que os sinais obtidos com soluções de referência aquosas. Porém, o mais importante foi observar que as áreas do pico obtidas para os dois casos foram semelhantes. Os resultados obtidos pela amostragem de sólidos em GFAAS foram concordantes com os valores obtidos por FAAS.

Sellner *et al.*⁵⁷ aplicaram a técnica de LA-ICP-MS (espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser) para avaliar a distribuição dos catalisadores Mn e Li sobre a superfície de esferas de poliestireno utilizadas como suporte, e que catalisam a reação de epoxidação do estireno ao seu respectivo epóxido. Após vários ciclos de uso do sistema suporte-catalisador, os metais vão sendo “lavados” da superfície do polímero e o número de ciclos até que esta perda ocorra define se o polímero é de alto ou baixo desempenho. Foram utilizadas, como padrões de calibração, esferas de poliestireno analisadas por ICP OES após digestão assistida por microondas e o material de referência de vidro NIST 612. Neste trabalho, o interesse foi determinar comparativamente a distribuição dos elementos na superfície do polímero e, também, eventuais diferenças em relação à sua concentração inicial, após diversos ciclos de uso. Em ambos os casos a exatidão não era o objetivo principal deste trabalho, sendo assim a técnica foi utilizada com um enfoque maior para o uso de padrões sólidos de mesma matriz.

Wolf *et al.*¹⁸ utilizando LA-ICP-MS, determinaram semi-quantitativamente a concentração de 10 elementos (Al, Ba, Cr, Fe, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn, Zr) em filmes de polímero. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por ICP OES após tratamento da amostra, para os quais foram utilizados 2 métodos: digestão com H_2SO_4 , seguido de oxidação com HNO_3 e H_2O_2 , calcinação a 550 °C e digestão do resíduo com ácidos nítrico e clorídrico. A comparação dos resultados mostrou diferenças de $\pm 30\%$, dependendo do analito. Embora as diferenças entre os métodos sejam grandes em alguns casos, o objetivo do trabalho era uma análise semi-quantitativa, que com o procedimento proposto é feita em torno de 2 min contra 1 a 2 dias para digestão da amostra, pelos procedimentos convencionais. Entretanto, é bom avaliar a relação entre tempo e custo de análise, além do fato da técnica de ICP-MS não ser trivialmente utilizada nos laboratórios.

Resano *et al.*⁵⁸ utilizaram a técnica de LA-ICP-MS para a determinação de elementos metálicos em amostras de polietileno e ABS. Os materiais certificados, BCR 680 e BCR 681, foram preparados através da adição de aditivos inorgânicos em matriz de polietileno, e possuem valores certificados para As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb e S e valores indicativos para Al, Ba, Cu, Sb e Ti. A curva analítica foi verificada com padrões IRMM-VDA 001 a 004 para Cd e, apesar dos valores terem sido considerados satisfatórios pelos autores, encontram-se fora da incerteza permitida para cada valor certificado. Foram analisadas amostras de polietileno (Al, Ba, Cr, Pb, Sb e Ti) e os valores foram comparados com aqueles obtidos pela digestão assistida por microondas e determinação por ICP-MS, mostrando

uma boa concordância. Já para as medidas em ABS, que é um polímero diferente daquele utilizado na calibração, foi preciso utilizar a padronização interna com Ba, caso contrário os resultados eram duas vezes menores. Uma grande dificuldade na utilização da ablação a laser para a determinação de metais em materiais poliméricos é a necessidade de padrões de calibração sólidos, de composição semelhante à amostra, os quais nem sempre se encontram disponíveis comercialmente. Embora existam alguns, como para Cd em polietileno^{20,21} (padrão IRMM-VDA N° 001 a 004) e cádmio, cromo e chumbo, também em polietileno (BCR-680),⁵⁹ são muito poucos, considerando-se a diversidade de material polimérico existente, os quais apresentam características diferenciadas.

Dobney *et al.*⁶⁰ utilizaram a técnica de LA-ICP-MS para verificar a distribuição (heterogeneidade ou homogeneidade) dos aditivos inorgânicos dentro da fase orgânica de amostras de policarbonato e polietileno. As amostras foram preparadas na forma de disco (após aquecimento e pressão) com uma grande quantidade de *pellets* (aproximadamente 300), o que assegura uma boa representatividade do lote. Para esta técnica foi necessário o uso de padrão sólido de policarbonato, cuja quantificação foi feita por XRF, ou seja, a limitação desta técnica é a falta de padrões de referência de material polimérico similar para calibração. Assim, a determinação é somente semi-quantitativa, no entanto, como o propósito do trabalho foi a verificação da homogeneidade, isto pode ser considerado adequado.

Alguns pesquisadores têm buscado avaliar outros fatores, além da matriz polimérica, que podem afetar o resultado esperado quando se utiliza LA para a determinação de íons inorgânicos em polímeros. Hemmerlin *et al.*,⁶¹ utilizaram LA-ICP OES e mostraram que a forma química do aditivo utilizado (inorgânica ou organometálica) influi diretamente na eficiência da ablação, resultando em diferenças de até 50%. Já Todoli *et al.*,⁶² com estudos sobre a natureza do aerosol formado após a ablação, mostraram que o carbono não pode ser utilizado como um padrão interno quando polímeros são analisados por LA-ICP-OES, pois somente 20% do carbono introduzido no plasma tem o mesmo comportamento dos aditivos, ou seja, não decresce na mesma proporção.

O uso da vaporização eletrotérmica (ETV) como meio de introdução de amostra no ICP-MS permite a análise direta de amostras sólidas. Um programa de temperatura do forno de grafite, em várias etapas, é utilizado para separar o elemento alvo da matriz da amostra. Às vezes, um modificador químico é utilizado para permitir uma maior temperatura de pré-tratamento, evitando a perda prematura do analito ou promovendo a volatilização seletiva dos componentes da matriz, e em quase todos os casos, resultados exatos são obtidos via calibração externa com padrões aquosos.⁶³

Vanhaecke *et al.*⁶⁴ determinaram a concentração de Pd (usado como catalisador) em amostras do polímero "Carilon" (policetona alifática) da Shell Chemicals, através de ETV-ICP-MS. Foi utilizado um programa de aquecimento no forno de grafite, cuja etapa de pré-tratamento a 800 °C foi suficiente para eliminar a matriz orgânica. A dissolução da amostra pode ser evitada, levando a um tempo de resposta de menos de 1 h. Foram feitos testes comparativos utilizando-se calibração externa e adição de analito, e como padrão interno foram avaliados Ir e Ar, que são cátions que apresentam comportamento semelhante ao paládio no forno, critério essencial para a definição de um padrão interno em ETV-ICPMS. Os melhores resultados (dentro de $\pm 10\%$ do valor obtido por NAA) foram obtidos utilizando-se adição de analito (solução aquosa) e calibração interna com Ar^{2+} ou Ir^{+} .⁴³

Resano *et al.*⁶⁵ realizaram a determinação simultânea de Co, Mn (catalisadores do processo de síntese), P e Ti (aditivos) em amostras de PET, por ETV-ICP-MS, comparando as medidas por ICP OES e fluorescência de raios-X (XRF). Os resultados foram estatisticamente equivalentes para as três técnicas. Neste caso, a técnica ETV-ICP-MS foi aplicada em uma

análise multielementar, com o uso de adição do analito (padrão aquoso) para a calibração, sem a necessidade de padrão sólido.

Outras técnicas baseadas na utilização de plasma induzido por laser (LIBS, LIPS etc.) vêm sendo utilizadas na identificação de alguns polímeros utilizados comercialmente, como PET, HDPE, PVC, LDPE, PE, PP e PS. Esta técnica possui algumas vantagens em relação às usualmente utilizadas para este fim, como espectroscopia no Infravermelho e espectroscopia Raman, tais como simplicidade, facilidade de operação e baixo custo, além da possibilidade de ser introduzida diretamente (*on-line*) no processo de reciclagem de plásticos, tornando-o mais rápido e, desta forma, mais vantajoso economicamente.^{66,67}

Em 2006, Harmon *et al.* avaliaram a viabilidade do uso de LIBS para a identificação de plásticos usados na fabricação de minas explosivas, com a finalidade de serem aplicados em equipamentos portáteis auxiliando na detecção de minas enterradas. Os ensaios executados alcançaram 78% de sucesso na identificação "é mina" / "não é mina" (46 de 59 amostras) e dos 46 casos identificados como minas, foi possível determinar o seu tipo específico em 24 casos.⁶⁸

Como pode ser visto até o momento, existem muitos métodos analíticos e/ou de preparo de amostras em uso e poucas amostras de referência para validação dos métodos. Em vista disto, em 2002 o *Swiss Federal Laboratories for Material Testing e Research* (EMPA) organizou um ensaio interlaboratorial para comparar os métodos utilizados para determinação de Pb, Cr e Cd em policloreto de vinila e poliuretana, no qual 12 laboratórios (principalmente da indústria e Institutos de Pesquisa) participaram.²³ Os métodos utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Métodos de análise empregados no ensaio inter-laboratorial⁴⁴

Pré-tratamento	Método de Análise
Sem digestão/amostragem sólida	SS-GFAAS
Digestão por microondas com HNO_3	GFAAS
Digestão por microondas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	GFAAS
Digestão ácida $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	GFAAS
Digestão por microondas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	FAAS
Digestão ácida $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ digestor UV	FAAS
Digestão por microondas com HNO_3	ICP OES
Digestão por microondas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	ICP OES
Incinerador de Alta Pressão com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$	ICP OES
Digestão ácida com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ digestor UV	ICP-MS

Para a matriz PVC, observou-se que a técnica de amostragem sólida sem preparo de amostra levou a resultados mais baixos que os demais e também menor que o valor real, possivelmente devido à atomização não ter sido completa. Os outros participantes do ensaio utilizaram métodos para digestão da amostra e, dentre estes, os que utilizaram digestão assistida por microondas e incinerador de alta pressão levaram a melhores resultados, independente da técnica de medida utilizada. Os métodos clássicos de abertura ácida em frasco aberto só levaram a resultados satisfatórios quando houve a utilização de H_2O_2 combinada com ácidos orgânicos. Os resultados do ensaio foram considerados satisfatórios para Pb e Cd, em termos de repetibilidade e reprodutibilidade, porém pouco satisfatórios para Cr.

Já para a matriz de poliuretana os resultados foram totalmente insatisfatórios, uma vez que os desvios encontrados foram muito grandes. A técnica de amostragem direta levou a resultados muito baixos para Cd e muito altos para Pb e Cr. Novamente, os melhores resultados foram obtidos por digestão em microondas ou incinerador de alta pressão, só que neste caso, a técnica utilizada para medidas analíticas afetou o resultado final. FAAS e ICP OES foram mais

exatos que ICP-MS, a qual levou a resultados mais baixos para todos os analitos, fato que não foi elucidado pelos autores.

CONCLUSÕES

A análise de material polimérico envolve diferentes aspectos, que devem ser avaliados antes de selecionar o procedimento de tratamento da amostra e a técnica para a quantificação.

Comparando-se as diferentes técnicas espectroanalíticas utilizadas para a análise de materiais poliméricos tem-se que, em termos de precisão e exatidão, todas são equivalentes, no entanto, em termos de limites de quantificação a técnica ICP-MS é a mais sensível. Dentro desta técnica, a diluição isotópica TI-IDMS exige, além da etapa de dissolução da amostra, uma etapa de deposição e evaporação da solução a ser analisada sobre um filamento de rênio, o que a torna muito trabalhosa para ser aplicada em análises de rotina, mostrando-se vantajosa somente em estudos de validação. Vale lembrar também, que não é possível determinar mercúrio utilizando esta técnica. Já para ICP-IDMS, o preparo da amostra não difere das outras técnicas (ICP OES e ICP-MS) e os limites de quantificação são semelhantes aos de ICP-MS. Por outro lado, apresenta uma vantagem, uma vez que perdas de partes do analito não afetam o resultado, depois que a diluição isotópica é feita. No entanto, como os padrões de íons isotópicos metálicos são mais caros, se o método de preparo de amostra não leva a perdas, a técnica de ICP-MS é preferível.

As técnicas que dispensam o preparo de amostras como SS-GFAAS, LA-ICP-MS e LA-ICP OES, são muito úteis para laboratórios de controle de qualidade, nos quais a rapidez é essencial para o controle do processo. Nestes casos, os analitos a serem determinados são conhecidos, bem como a faixa de concentração esperada, sendo possível um trabalho de desenvolvimento de padrões de calibração sólidos, agilizando a resposta analítica, por dispensar a etapa de dissolução da amostra. Já para laboratórios de pesquisa e desenvolvimento, que recebem diversos tipos de amostras e onde diferentes íons metálicos são determinados, técnicas que não dependam de padrões de calibração sólidos são preferidas. Enfim, a escolha da técnica vai depender muito da necessidade do usuário, em termos de limite de detecção requerido, rapidez de análise, custo, precisão requerida, faixa de concentração e possíveis interferências da matriz.

REFERÊNCIAS

- Feldman, D.; *Polymeric Building Materials*, Elsevier Applied Science: London, 1989.
- Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.
- Gruenwald, G.; *Plastics: How Structure Determines Properties*, Hansen Publishers: Munich, 1993.
- Morrison, T. R.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*, 6ª ed., Prentice Hall International Inc.: New York, 1992.
- Soares, E. P.; Saiki, M.; *Resumos do X Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos*, Belo Horizonte, Brasil, 2006.
- Matoso, E.; Cadore, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1284.
- Cadore, S.; Santos, M. C.; Baccan, N.; *Resumos do Euroanalysis XIV*, Antuérpia, Bélgica, 2007.
- Spieth, E. H.; *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, Brasil, 1991.
- Soares, E. P.; Nunes, E. C. D.; Saiki, M.; Wiebeck, H.; *Polímeros: Ciênc. Tecnol.* **2002**, *12*, 206.
- Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica I*, 6ª ed., Ed. LTC: Rio de Janeiro, 1996.
- Troev, K.; Kisiova, T.; Grozeva, A.; Borisov, G.; *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 1205.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C.; *Ciênc. Tecnol.* **2003**, *13*, 1.
- Michaeli, W.; *Tecnologia dos Plásticos*, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1995.
- Rodríguez, F.; *Principles of Polymer Systems*, Ed. Taylor & Francis: Washington, 1996.
- Hemmerlin, M.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 579.
- Saron, C.; Felisberti, M. I.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 124.
- Montaser, A.; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Ed. Wiley-VCH: Barcelona, 1998.
- Wolf, R. E.; Thomas, C.; Bohlke, A.; *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127-129*, 299.
- Besecker, K. D.; Rhoades, C. B.; Jones, B. T.; Barnes, K. W.; *At. Spectrosc.* **1998**, *19*, 55.
- Eilola, K.; Peramaki, P.; *Analyst* **2003**, *128*, 194.
- Perring, L.; Slonso, M. I.; Bourqui, D. A. B.; Zbiden, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *370*, 81.
- Moor, C.; Devos, W.; Guecheva, M.; Kobler, J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 159.
- Ernst, T. R.; Popp, R.; van Eldik, R.; *Talanta* **2000**, *53*, 347.
- Koch, J.; Miclea, M.; Niemax, K.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, *54*, 1723.
- ISO Catalogue 1994*, Geneva: Switzerland.
- Lamberty, A.; van Borm, W.; Quevauviller, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *370*, 811.
- http://ec.europa.eu/environment/docum/01729_en.htm, acessada em Agosto 2007.
- Caruso, J. A.; Klaue, B.; Michalke, B.; Rocke, D. M.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2003**, *56*, 32.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Elements Determination*, John Wiley: Chichester, 1993.
- Settle, F.; *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 1997.
- Giné, M. F.; *Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma (ICP-MS)*. Série Didática, CENA: Piracicaba, 1999, vol. 4.
- Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K., eds.; *Handbook of Elemental Speciation. Techniques and Methodology*, John Wiley: Chichester, 2003.
- Li, P. C.; Jiang, S. J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1092.
- Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 463.
- Hemmerlin, M.; Mermet, J. M.; Bertucci, M.; Zydowicz, P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 421.
- Kakimoto, S.; Ikebe, K.; Hori, S.; *J. Food Hygien. Soc. Jap.* **2004**, *45*, 264.
- Nerin, C.; Albinana, J.; Philo, M. R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simoneau, C.; *Food Addit. Contam.* **2003**, *20*, 668.
- Kolasa, D.; Arndt, B.; Zorawska, K.; *Polimery* **1999**, *44*, 614.
- Shotyk, W.; Krachler, M.; Chen, B.; *J. Environ. Monit.* **2006**, *8*, 288.
- Shotyk, W.; Krachler, M.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1560.
- Diemer, J.; Heumann, K. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 103.
- Zucchi, O. L. A. D.; Moreira, S.; Salvador, M. J.; Santos, L.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 7863.
- Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 1472.
- Skrzydłowska, E.; Balcerzak, M.; *Chem. Anal. (Warsaw Pol.)* **2003**, *48*, 909.
- Ritter, A.; Michel, E.; Schmid, M.; Affolter, S.; *Polym. Test.* **2004**, *23*, 467.
- Vogl, J.; Liesegang, D.; Ostermann, M.; Diemer, J.; Berglund, M.;

- Quétel, C. R.; Taylor, P. D. P.; Heumann, K. G.; *Accred. Qual. Assur.* **2000**, *5*, 314.
48. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of September 18, 2000 on end-of-life vehicles, *Official Journal of the European Communities* L269 (21.10.2000).
49. Séby, F.; Gagean, M.; Garraud, H.; Castetbon, A.; Donard, O. F. X.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 685.
50. Janssen, A.; Bruckner, B.; Grobecker, K. H.; Kurfurst, U.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1994**, *43*, 1193.
51. Belarra, M. A.; Resano, M.; Rodríguez, S.; Urchaga, J.; Castilho, J. R.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, *54*, 787.
52. Resano, M.; Belarra, A.; Castilho, J. R.; Vanhaecke, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1383.
53. Lonardo, R. F.; Yuzefovsky, A. I.; Yang, K. X.; Michel, R. G.; Frame, E. S.; Barren, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 279.
54. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Crespo, C.; Vanhaecke, F.; Belarra A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1477.
55. Kalaydjieva, I. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *371*, 394.
56. Resano, M.; Aramendía, M.; Garcia-Ruiz, E.; Crespo, C.; Belarra, A.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *571*, 142.
57. Sellner, K.; Hametner, K.; Gunter, D.; Seebach, D.; *J. Catal.* **2003**, *215*, 87.
58. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 1472.
59. Sakurai, H.; Noro, J.; Kawase, A.; Fujinmi, M.; Oguma, K.; *Anal. Sci.* **2006**, *22*, 225.
60. Dobney, M. A.; Mank, A. J. G.; Grobecker, K. H.; Connely, P.; Koster, C. G.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *423*, 9.
61. Hemmerlin, J. M.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 1687.
62. Todoli, J. L.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, *53*, 1645.
63. Vanhaecke, F.; Resano, M.; Moens, L.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 188.
64. Vanhaecke, F.; Verstraete, M.; Moens, L.; Dams, R.; Neekers, M.; *Anal. Commun.* **1999**, *36*, 89.
65. Resano, M.; Verstraete, F.; Moens, L.; Alphen, A. V.; Denoyer, E. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 389.
66. Fink, H.; Panne, U.; Niessner, R.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4334.
67. Anzano, J.; Casanova, E. M.; Bermúdez, M. S.; Iasheras, R. J.; *Polym. Test.* **2006**, *25*, 623.
68. Harmon, R. S.; Delucia Jr., F. C.; LaPointe, A.; Winkel Jr, R. J.; Miziolek, A. W.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1140.