

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

MAILA NOELI CARDOSO AGOSTINI

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE POLIETILENO E
POLIPROPILENO EMPREGANDO DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR
RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
MAGNÉSIO E TITÂNIO**

Porto Alegre

2018

MAILA NOELI CARDOSO AGOSTINI

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE POLIETILENO E
POLIPROPILENO EMPREGANDO DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR
RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
MAGNÉSIO E TITÂNIO**

Trabalho de Conclusão apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Porto Alegre

2018

Dedico este trabalho aqueles que amo: meu esposo, Fernando, minha mãe, Marta, minha família e amigos. Especialmente por terem me dado suporte e tolerado minha ausência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus e Maria Santíssima, pois em todos os momentos recebi tudo o que foi necessário para que pudesse seguir em frente e não desistisse desta jornada que tanto me fez crescer, como pessoa e profissional.

De forma especial, quero agradecer ao meu esposo, Fernando Agostini, por não ter medido esforços para me dar suporte, por estar sempre atento aquilo que eu preciso e disponível para ajudar, seja no que for.

Agradeço minha família, em especial a minha dedicada mãe, Marta, que nunca hesitou em me apoiar, por seu carinho incessante e principalmente por sua preocupação constante em me ver feliz. Às minhas irmãs e família Agostini, agradeço por terem acreditado em mim e terem sido compreensivos com minha ausência.

Aos amigos que há anos estão comigo e àqueles que cruzaram por minha vida neste tempo de graduação, agradeço por terem tornado meus dias mais alegres e compartilhado comigo de momentos bons e ruins, sempre com a fidelidade que bons amigos devem ter. Em especial, agradeço ao meu amigo Cassio Soares, que do início ao fim desta jornada, sempre me apoiou e incentivou.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes por ter compartilhado comigo uma fração de seu conhecimento, por acreditar e me orientar no desenvolvimento deste trabalho e principalmente por ter dedicado seu tempo a me ensinar. Agradeço aos colegas do laboratório K219, principalmente a Camila Cerveira, que em todos os momentos me ensinou tudo que eu precisava para desenvolver este projeto e nunca mediu esforços em me ajudar.

Aos meus colegas da Braskem, especialmente a minha líder Rita de Cassia, obrigada por ter me apoiado e incentivado em todas as etapas deste desenvolvimento. Sem isso a concretização deste projeto não teria sido possível.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Santa Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

Com o intuito de avaliar metodologias alternativas ao método de preparo de amostras de polietileno (PE) e polipropileno (PP) por decomposição por combustão em sistema aberto, métodos empregando decomposição assistida por radiação micro-ondas foram estudados. Foram avaliados os métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD), decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV) e combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para posterior determinação de Mg e Ti. Estes elementos foram determinados empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O método de MW-AD foi realizado utilizando 5 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HCl concentrado para a decomposição de PE e 3,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,5 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de solução de H₂O₂ 30% para a decomposição de PP. Assim, até 450 mg de polímero foram decompostos e as soluções finais apresentaram teor de carbono residual (RCC) inferior a 6,0%. O estudo do método de MW-UV foi realizado com 250 mg de amostra e duas misturas ácidas foram avaliadas para cada polímero, sendo uma de composição idêntica a utilizada na MW-AD e uma segunda mistura com metade da concentração dos reagentes. As soluções finais apresentaram RCC inferior a 1,5%. No método de MIC uma solução absorvedora de HNO₃ 4 mol L⁻¹ foi empregada e até 300 mg de polímero foram decompostas. As soluções finais apresentaram RCC inferior a 1,0%. Os três métodos de preparo de amostras foram considerados adequados para a decomposição de polímeros e as soluções finais obtidas foram adequadas para a determinação de Mg e Ti. Foi possível determinar Ti por ICP-OES e ICP-MS e Mg por ICP-OES e FAAS. De acordo com avaliação estatística dos dados obtidos para a determinação dos elementos, os resultados foram concordantes em um nível de confiança de 95%, conforme com o teste *t-student* empregado para comparar as técnicas de determinação e o teste ANOVA, utilizado para comparar os métodos de decomposição das amostras.

Palavras-chave: polietileno, polipropileno, MW-AD, MW-UV, MIC, determinação de elementos traço, ICP-OES, ICP-MS, FAAS.

ABSTRACT

In order to evaluate alternative methodologies for the preparation of samples of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) by decomposition by open system combustion, methods employing microwave assisted decomposition were studied. The methods of microwave-assisted digestion (MW-AD), microwave-assisted ultraviolet digestion (MW-UV) and microwave-induced combustion (MIC) for further determination of Mg and Ti. These elements were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The MW-AD method was performed using 5 mL of concentrated HNO₃ and 1 mL of concentrated HCl for the PE decomposition and 3.5 mL of concentrated HNO₃, 0.5 mL of concentrated HCl and 2.5 ml of 30% H₂O₂ solution for the PP decomposition. Thus, up to 450 mg of polymer were decomposed and the final solutions had residual carbon content (RCC) of less than 6.0%. The study of the MW-UV method was carried out with 250 mg of sample and using two different acid mixtures for each sample, one of composition identical to that used in the MW-AD and a second mixture with half the concentration of the reagents. The final solutions presented RCC less than 1.5%. In the MIC method using 4 mol L⁻¹ HNO₃ as absorbing solution a quantitative recoveries were obtained for Mg and Ti. In addition, it was possible to digest up to 300 mg of polymer. The final solutions presented RCC less than 1.0%. All three methods of sample preparation were considered suitable for the decomposition of polymers and the final solutions obtained were suitable for the determination of Mg and Ti. It was possible to determine Ti by ICP-OES and ICP-MS and Mg by ICP-OES and FAAS. According to a statistical evaluation of the data obtained for the determination of the elements, the results were concordant at a 95% confidence level, according to the t-student test used to compare the determination techniques and the ANOVA test used to compare the methods of decomposition of samples.

Keywords: polyethylene, polypropylene, MW-AD, MW-UV, MIC, trace elements determination, ICP-OES, ICP-MS, FAAS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das reações envolvidas na regeneração do HNO ₃	20
Figura 2 - Frascos com lâmpada UV de cádmio em um sistema comercial de decomposição MW-UV.....	31
Figura 3 - Suporte de quartzo utilizado na MIC. (A) Vista lateral; (B) Vista superior; (C) Dimensões.	33
Figura 4 - Procedimento para combustão iniciada por micro-ondas (MIC) em sistema fechado.	34
Figura 5 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE utilizando 5 mL de HNO ₃ concentrado e 1 mL de HCl concentrado. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.	35
Figura 6 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de PP por MW-AD utilizando uma potência de 850 W durante a etapa de aquecimento.	36
Figura 7 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de PP por MW-AD utilizando uma potência de 600 W durante a etapa de aquecimento.	37
Figura 8 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PP utilizando 3,5 mL de HNO ₃ concentrado, 0,5 mL de HCl concentrado e 2,5 ml de solução de H ₂ O ₂ 30%. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.	37
Figura 9 - Efeito da composição da mistura ácida na eficiência de decomposição de 250 mg de PE ou PP por MW-UV, sendo as misturas ácidas PE1 e PP1 de composição idêntica às utilizadas na MW-AD e as misturas PE2 e PP2 com metade da concentração dos reagentes utilizados na MW-AD. As barras representam o RCC e os quadrados a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.	39
Figura 10 - Solução final da decomposição por MW-UV de 400 mg de PP empregando a mistura ácida 2, composta por: 0,39 mL de HCl concentrado; 2,69 mL de HNO ₃ concentrado; 1,92 mL de H ₂ O ₂ 30% (m/m); 5,0 mL de água ultrapura.	40
Figura 11 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de polímero por MIC. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.	41
Figura 12 - Solução final da decomposição por MIC de 500 mg de polímero empregando HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ como solução absorvedora.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês, “atomic absorption spectrometry”
CRM	Material de referência certificado, do inglês, “Certified Reference Material”
EDL	Lâmpadas de descarga sem eletrodos, do inglês, “Electrodeless discharge lamps”
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, “flame atomic absorption spectrometry”
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, “graphite furnace atomic absorption spectrometry”
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, “inductively coupled plasma mass spectrometry”
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês, “inductively coupled plasma optical emission spectrometry”.
LA	Ablação a laser, do inglês, “laser ablation”
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas, do inglês “microwave-induced combustion”
MW-AD	Decomposição assistida por radiação micro-ondas, do inglês, “microwave-assisted digestion”
MW-UV	Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta, do inglês “microwave-assisted ultraviolet digestion”
NAA	Análise por ativação neutrônica, do inglês “ <i>neutron activation analysis</i> ”
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
RA	Teor de acidez residual, do inglês, “residual acidity”

RCC	Teor de carbono residual, do inglês, “residual carbon content”.
UV	Radiação ultravioleta
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês “X-ray fluorescence spectrometry”

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 POLÍMEROS	14
2.1.1 <i>Sistemas catalíticos empregados na produção de polietileno e polipropileno..</i>	15
2.1.2 <i>Determinação de elementos traço em polímeros</i>	16
2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	17
2.2.1 <i>Decomposição por combustão em sistema aberto.....</i>	18
2.2.2 <i>Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)</i>	19
2.2.3 <i>Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)</i>	21
2.2.4 <i>Combustão iniciada por micro-ondas (MIC).</i>	23
2.3 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM POLÍMEROS...24	
3 OBJETIVOS.....	27
3.1 OBJETIVO GERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 AMOSTRAS	28
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	28
4.3 INSTRUMENTAÇÃO.....	29
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS	30
4.4.1 <i>Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)</i>	30
4.4.2 <i>Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)</i>	31
4.4.3 <i>Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)</i>	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	35

5.1.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)	35
5.1.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)	38
5.1.3 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	40
5.1.4 Decomposição por combustão em sistema aberto.....	42
5.3 DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO E TITÂNIO	42
6 ANÁLISE DE CUSTOS.....	45
7 CONCLUSÕES.....	48
8 REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2016, a produção mundial de polímeros foi de 335 milhões de toneladas, segundo a Associação Europeia dos Produtores de Plásticos. A maior parte dos materiais produzidos são do tipo poliolefinas (polietileno e polipropileno) e destinam-se aos setores de embalagens, construção civil e automóveis.

Para a produção de polietileno e polipropileno as indústrias utilizam catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Estes catalisadores são baseados em compostos de Ti suportados em um substrato inorgânico, geralmente $MgCl_2$ ou SiO_2 . Catalisadores Ziegler-Natta modernos possuem uma capacidade de produção de polímero (produtividade) bastante elevada. Consequentemente, todo o catalisador permanece no polímero final e a determinação do resíduo catalítico é necessária para calcular a atividade do catalisador e avaliar o processo de polimerização. Outros aspectos importantes pelos quais deve-se quantificar e controlar os teores de resíduos catalíticos nas matrizes poliméricas são a estabilidade química do produto comercial e a concentração de contaminantes, tendo em vista que estes materiais podem ser aplicados para embalagens de alimentos e produtos medicinais. Assim, a determinação de metais em polímeros é uma importante etapa que visa o controle de qualidade dos processos industriais.

A determinação de elementos químicos em materiais poliméricos pode ser realizada através da análise direta de amostras sólidas, empregando técnicas como ablação a laser (LA) acoplada a espectrometria de emissão óptica ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES ou ICP-MS), fluorescência de raios-X (XRF) e análise por ativação nêutronica (NAA). Estas técnicas possuem a vantagem de tornar dispensável ou simplificada a etapa de preparo das amostras. Entretanto, as técnicas de análise direta de sólidos podem apresentar problemas relacionados a calibração e a precisão, comprometendo a quantificação de elementos traço.

Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a determinação de elementos traço em polímeros são a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Nestas técnicas, o

sistema de introdução da amostra no atomizador é baseado no processo de nebulização pneumática. A eficiência deste processo depende de propriedades das soluções como, a viscosidade e a tensão superficial. Desta forma, é necessário que as amostras sejam previamente preparadas para que possam ser convertidas em uma solução para a posterior introdução na fonte de atomização/excitação.

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando sistema fechado tem sido amplamente utilizada para o preparo de amostras de polímeros. Isto se deve a possibilidade do uso de elevadas temperaturas e pressões e a redução dos riscos de contaminação e perda de analitos por volatilização. Na decomposição por MW-AD, ácidos inorgânicos são utilizados para a decomposição da matéria orgânica, utilizando radiação micro-ondas para o aquecimento.

É importante considerar que o uso de ácidos concentrados na etapa de preparo de amostras pode aumentar os valores do branco analítico e, conseqüentemente, os limites de detecção, assim como, pode alterar a formação do aerossol na nebulização, resultando numa baixa eficiência de transporte do analito ao atomizador/plasma. Portanto, para minimizar estas interferências, uma diluição da amostra pode ser necessária. Outro fator importante que deve ser levado em consideração é o RCC, pois amostras com elevado teor de carbono em solução podem causar instabilidade ou extinção do plasma, quando são empregadas técnicas de ICP. Assim, a eficiência de decomposição de amostras de polímeros pode ser avaliada através da determinação dos teores de acidez residual (RA) e de carbono residual (RCC) nas soluções finais decompostas.

Tendo em vista as interferências causadas por elevados teores de RA e RCC, torna-se interessante o emprego de técnicas de decomposição de elevada eficiência, que resultem em soluções finais com baixos teores de carbono e acidez residuais. Nesse sentido, no presente trabalho foram avaliados métodos de preparo de amostras para a decomposição de polietileno (PE) e polipropileno (PP) empregando as técnicas de MW-AD, MW-UV e MIC. A posterior determinação de elementos traço foi realizada através do emprego das técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas obtidas a partir da combinação de uma grande quantidade de pequenas moléculas, conhecidas como monômeros. As reações de obtenção destas macromoléculas são conhecidas como reações de polimerização. Em uma molécula de polímero podem haver centenas e até milhares de moléculas de monômeros unidas e, desta forma, quando se fala de polímeros, está se referindo a materiais de alto peso molecular. (ODIAN, 2004).

Atualmente, uma grande variedade de materiais com diferentes propriedades são desenvolvidos a fim de atender as mais diversas aplicações. Os materiais plásticos podem ser obtidos a partir de matérias-primas de origem fóssil ou a partir de biocombustíveis. Ambos os tipos de materiais são recicláveis e ambas as matérias-primas podem ser utilizadas para produzir materiais biodegradáveis. As matérias-primas fósseis, como gás natural, petróleo ou carvão, são as mais utilizadas para a obtenção de polímeros, sendo que, de 4 a 6% de todo o petróleo e gás utilizado na Europa é empregado para a produção de plásticos. (PLASTICSEUROPE, 2017)

Em 2016, segundo a Associação Europeia dos Produtores de Plásticos, a produção mundial foi de 335 milhões de toneladas, sendo que a maior produtora foi a China, que foi responsável pela produção de 29% dos materiais plásticos produzidos no mundo. Os materiais produzidos são utilizados em diversas aplicações, principalmente pelos setores de embalagens (39,9%), construção civil (19,7%) e automotivo (10%). (PLASTICSEUROPE, 2017)

A maior parte dos polímeros produzidos são poliolefinas, das quais os principais tipos são PE e PP, cuja produção mundial, em 2016, representou 49,1% de todos os materiais plásticos produzidos. (PLASTICSEUROPE, 2017). Estes materiais são largamente comercializados e na Tabela 1 são apresentadas suas principais propriedades e aplicações.

Tabela 1 – Principais propriedades e aplicações dos polímeros PE e PP.

Polímero	Principais propriedades	Aplicações
Poliétileno (PE)		PE de baixa densidade: filmes, laminados, recipientes, embalagens brinquedos, isolamento de fios.
	Baixo custo; Elevada resistência química; Maciez e flexibilidade; Excelentes propriedades isolantes;	PE de baixa densidade linear: embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos.
	Baixa permeabilidade a água; Atóxico; Inodoro.	PE de alta densidade: garrafas, brinquedos, filmes, materiais hospitalares, tubos, tanques de combustível automotivos.
		PE de 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 a fratura por flexão ou fadiga; Boa resistência ao impacto; Boa estabilidade térmica; Boa sensibilidade a 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, autopeças.

Fonte: adaptado de Cadore et al. (2008, p. 1534).

2.1.1 Sistemas catalíticos empregados na produção de polietileno e polipropileno

Polímeros como polietileno e polipropileno são produzidos a partir de sistemas catalíticos baseados em metais de transição, como Ti e V. Estes sistemas catalíticos são tradicionalmente conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta, e podem ser sintetizados a partir do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) ou do oxicloreto de vanádio ($VOCl_3$). O complexo metálico é, ainda, suportado em um substrato inorgânico, usualmente $MgCl_2$ e SiO_2 . Os catalisadores Ziegler-Natta precisam ser ativados

através da sua reação com compostos de alquilalumínio, como o AlEt_3 e o $\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2$, que atuam como co-catalisadores. (BICHINHO, 2008).

A composição elementar típica de um catalisador Ziegler-Natta não-ativo, tendo titânio como o metal de transição e MgCl_2 como suporte, é $\text{Mg}_x\text{Cl}_y\text{Ti}_z$. Tais catalisadores podem ser empregados na produção de polietileno e polipropileno.

A produtividade de catalisadores Ziegler-Natta depende das condições da reação de polimerização. Entretanto, produtividades da ordem de 3 a 15 $\text{kg}_{\text{POL}}/\text{g}_{\text{CAT}}$ são obtidas nos processos industriais. Dessa forma, estima-se que o resíduo de catalisador incorporado ao polímero obtido é da ordem de 5 a 40 ppm de catalisador.

2.1.2 Determinação de elementos traço em polímeros

Alguns fatores importantes pelos quais se deve quantificar e controlar os teores de resíduos catalíticos em materiais poliméricos são o fato de que estes resíduos podem comprometer a estabilidade química do produto e, conseqüentemente, prejudicar suas propriedades mecânicas. Entretanto, outros aspectos podem ser elegíveis em função da aplicação, tal como embalagens para alimentos, e também em função da disposição final, a fim de evitar contaminação do solo e da água.

A quantificação dos teores residuais dos metais constituintes do catalisador Ziegler-Natta é também um importante critério para o estudo da estabilidade do polímero final frente a oxidação. Metais como Fe, Cr, V, Ti ou Al, provenientes do sistema catalítico, podem induzir reações de decomposição, resultando na auto oxidação dos materiais. (BICHINHO, 2008).

Por fim, a determinação de teores residuais de metais (elementos traço) em polímeros pode ser utilizada para determinar quantitativamente o resíduo de catalisador presente no polímero após a reação de polimerização. Desta forma, pode-se estimar a produtividade da reação de polimerização, ou seja, a massa de polímero (kg) obtida por mol de metal (ou massa de catalisador). Assim, a quantificação do teor de metais em polímeros é parte integrante do controle de qualidade na indústria e um importante parâmetro para o estudo e avaliação de catalisadores.

2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

A etapa de preparo de amostras visa converter o material a ser analisado em uma forma adequada para a introdução no instrumento de medida, assim como reduzir as interferências na etapa de determinação dos analitos de interesse. Desta forma, o preparo da amostra é uma das etapas mais críticas da sequência analítica e requer em torno de 61% do tempo total da análise, sendo muitas vezes a etapa de maior custo. É também nesta etapa que geralmente ocorrem erros devido à perda por volatilização de elementos ou de seus compostos, contaminação da amostra ou da solução da amostra, reações químicas incompletas ou indesejáveis, influência da matriz da amostra na geração do sinal analítico, entre outros. (KRUG; ROCHA, 2016)

O desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras tem como desafios a obtenção de resultados precisos e exatos, a utilização do menor tempo possível, mínima manipulação da amostra e baixo consumo de reagentes. Com isso, torna-se possível a geração de um menor volume de resíduos e a diminuição dos custos da análise.

A escolha do método adequado de preparo de materiais poliméricos deve levar em consideração fatores como nível de contaminação, reprodutibilidade, eficiência de decomposição, adequação à técnica de análise, tempo requerido e aspectos econômicos. (BAKIRCIOGLU, DILEK; KURTULUS, YASEMIN B.; UCAR, 2011). Para uma decomposição eficiente das amostras, tendo em vista a dificuldade de decomposição de materiais poliméricos, o procedimento pode exigir condições severas de temperatura e pressão, combinadas com o uso de ácidos concentrados. (VOSS et al., 2017).

Contudo, é importante destacar que o uso de ácidos concentrados pode aumentar os valores do branco analítico e contribuir para o aumento da acidez residual. Conseqüentemente, valores elevados de acidez residual podem limitar a escolha da técnica analítica na etapa quantitativa, principalmente, para as técnicas baseadas no uso de plasma indutivamente acoplado (ICP). Nesses casos, as propriedades físicas (densidade, viscosidade e tensão superficial) da solução decomposta podem alterar a eficiência de nebulização em relação às soluções utilizadas para calibração do instrumento. Desta forma, uma etapa de diluição pode

ser requerida, o que pode dificultar a detecção de elementos em baixas concentrações. (PEREIRA et al., 2011).

Procedimentos de preparo de amostras baseados no uso de frascos fechados assistidos por radiação micro-ondas são descritos na literatura como métodos rápidos e de elevada eficiência para a decomposição de polímeros e posterior determinação de elementos traço. Além disso, o uso de sistema fechado elimina a problemática da perda por volatilização e diminui a probabilidade de contaminação das amostras. (SKRZYDLEWSKAA; BALCERZAK, 2004), (PEREIRA et al., 2016), (LEHTIMÄKI; VÄISÄNEN, 2017) e (JANKOWSKI et al., 2001).

2.2.1 Decomposição por combustão em sistema aberto

Atualmente, a decomposição em sistema aberto é o método empregado para o preparo de amostras de polímeros nos laboratórios da Braskem. Neste método, a combustão é realizada em forno do tipo mufla, em que a amostra é colocada em um cadinho de porcelana ou de platina, e aquecida sob altas temperaturas. A queima dos compostos orgânicos da amostra resulta na formação de um resíduo inorgânico, contendo óxidos de metais, sulfatos e fosfatos não voláteis, sendo estes compostos solúveis em ácido mineral diluído. Dentre as desvantagens deste método, é possível citar a possibilidade de perdas por volatilização, combustão incompleta, risco de retenção dos analitos na superfície do cadinho, contaminação por espécies presentes no ambiente e longo tempo de execução. (KRUG; ROCHA, 2016). Tendo em vista estas desvantagens, nota-se que é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra, utilizando técnicas de maior eficiência e menor risco de contaminação. Além disso, deve-se destacar que o método de decomposição por combustão em sistema aberto pode apresentar riscos à segurança do analista e do sistema. Isso se deve a possibilidade da amostra incendiar ao ser colocada no forno, a manipulação de materiais em elevada temperatura e risco de projeção de partículas.

2.2.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)

Métodos de preparo de amostras envolvendo decomposição em sistema fechado têm sido preferencialmente utilizados nas últimas décadas, pois oferecem a vantagem de serem isolados da atmosfera do laboratório, minimizando possíveis contaminações. Essencialmente, a decomposição da amostra se dá pelos efeitos sinérgicos de elevada temperatura e pressão perante a ação de um ácido inorgânico. No processo de decomposição em frasco fechado, o equilíbrio das fases líquido e vapor da mistura dos componentes é atingido, de forma que o aumento da temperatura corresponde a um aumento da fração de vapor e, conseqüentemente, a um aumento da pressão. Adicionalmente, os produtos da reação na forma de gás, principalmente CO₂, também contribuem para elevação da pressão ao longo do ciclo de decomposição.

A radiação micro-ondas é responsável pelo aquecimento da fase líquida, uma vez que a absorção da radiação pelos vapores gerados é praticamente desprezível. Assim, a temperatura da fase vapor é menor do que a temperatura da fase líquida e ocorre a condensação do vapor nas paredes do frasco, que estão em uma temperatura menor. (MATUSIEWICZ, 2014).

A decomposição da matéria orgânica durante a MW-AD ocorre devido a atuação do HNO₃, que é classificado como oxidante, levando a ocorrência de diversas reações, conforme pode ser observado nas seguintes Equações:

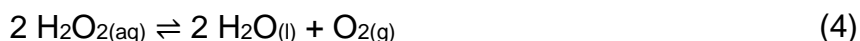


Soluções diluídas de ácido nítrico podem ser utilizadas com elevada eficiência em sistema fechado, quando existe a presença de oxigênio. Isto se deve a ocorrência da regeneração do HNO₃ no sistema. É importante ressaltar que as reações de regeneração do ácido nítrico ocorrem apenas se as seguintes condições forem obedecidas simultaneamente:

- 1) Presença de matéria orgânica e sua oxidação pelo ácido nítrico, formando NO_(g), de acordo com a Equação (1);

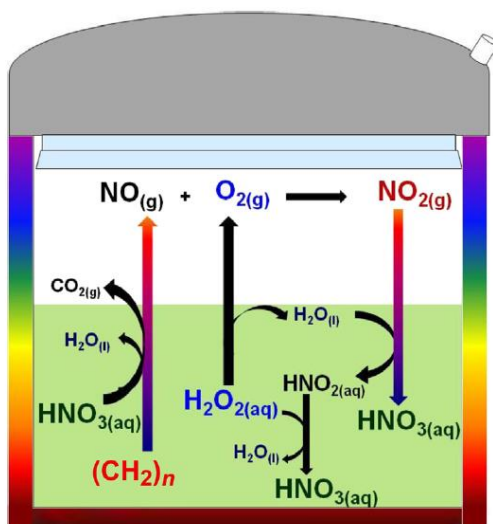
- 2) Presença de oxigênio na fase gás, que promove a oxidação do $\text{NO}_{(g)}$ a $\text{NO}_{2(g)}$, conforme a Equação (2).

Desta forma, torna-se interessante o uso de fontes alternativas de O_2 . Neste sentido, a adição de peróxido de hidrogênio, juntamente com HNO_3 , gera uma maior eficiência de decomposição, uma vez que o H_2O_2 é um oxidante forte e que ao sofrer decomposição, gera $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e $\text{O}_{2(g)}$, segundo a reação:



A adição de peróxido de hidrogênio, além de promover a regeneração do ácido nítrico, também colabora para a oxidação de HNO_2 a HNO_3 na fase líquida. Isto proporciona uma menor acidez residual nas soluções finais da decomposição, agregando mais uma vantagem de utilizar H_2O_2 nos procedimentos de preparo de amostra. Os processos químicos que ocorrem na decomposição em presença de H_2O_2 e HNO_3 são ilustrados na Figura 1. (BIZZI; NÓBREGA; BARIN, 2014).

Figura 1 - Representação das reações envolvidas na regeneração do HNO_3 .



Fonte: BIZZI et al. (2014, p. 190).

Procedimentos de decomposição por MW-AD têm sido cada vez mais utilizados em análises de rotina de materiais poliméricos. Pereira *et al* avaliaram a decomposição de amostras de diversos polímeros, dentre eles PP e PE, para posterior determinação de As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn por ICP-

MS e ICP-OES. As decomposições foram realizadas utilizando entre 300 e 400 mg de PE e 7 mL de HNO₃ concentrado. As amostras de PP foram decompostas utilizando 7 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HCl concentrado. Ao final do programa de aquecimento foram obtidas soluções límpidas e sem resíduos sólidos. O teor de carbono residual foi de no máximo 240 mg L⁻¹ nas soluções provenientes da decomposição de PE e de aproximadamente 2000 mg L⁻¹ para a decomposição de PP. Os autores relataram que muitos analitos não puderam ser detectados por estarem em concentrações menores do que os limites de detecção (LD) do método. A elevada acidez residual das soluções obtidas por MW-AD exigiu uma etapa de diluição previamente à etapa quantitativa, a fim de evitar alterações das propriedades físicas das soluções decompostas, o que poderia influenciar na formação do aerossol e resultar em baixa eficiência de transporte do analito ao plasma. (PEREIRA et al., 2011)

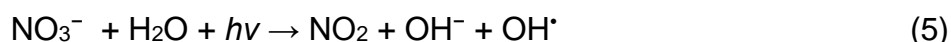
2.2.3 Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)

Durante um procedimento de decomposição, geralmente a matéria orgânica é decomposta por mecanismos de oxidação. Um procedimento de decomposição eficiente visa a obtenção de uma solução final com baixo teor de carbono residual (RCC). É importante destacar que o conteúdo de carbono orgânico que permanece dissolvido na solução é um parâmetro relevante para avaliar a eficiência da decomposição, pois pode causar interferências durante a determinação do analito. Adicionalmente, a presença de um teor elevado de carbono em solução poderá resultar em instabilidade ou extinção do plasma.

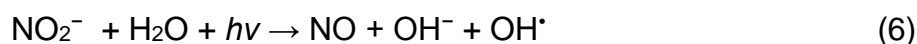
Com o intuito de obter soluções com um baixo conteúdo residual de carbono assim como utilizar reagentes diluídos, a decomposição por via úmida assistida por micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV) foi proposta como uma importante alternativa de preparo de amostra. A decomposição pela técnica de MW-UV emprega lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL), que geram radiação ultravioleta quando expostas a radiação micro-ondas.

O princípio da aplicação química destas lâmpadas UV é baseado no fato de que, quando a energia absorvida por uma determinada molécula excede a energia de ativação de uma ligação química, esta ligação é rompida e espécies radicalares são formadas. Assim, a radiação UV catalisa a decomposição dos agentes oxidantes adicionados, gerando radicais reativos.

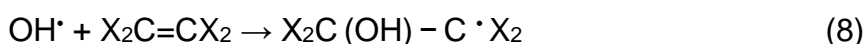
Na oxidação da matéria orgânica utilizando radiação UV, pode-se utilizar H₂O₂ e/ou HNO₃ como agentes oxidantes. O ácido nítrico é também o principal responsável pela formação dos radicais OH[•], conforme a Equação que segue:



Os íons nitrato, provenientes da adição de HNO₃, geram íons nitrito durante a irradiação da lâmpada UV, e estes por sua vez, ao interagirem com a radiação UV, produzem radicais OH[•], conforme a Equação (6).



É importante destacar que a presença de ácido nítrico é fundamental para a decomposição pelo método MW-UV e que este reduz, consideravelmente, o tempo requerido para decomposição da matéria orgânica. A decomposição da matéria orgânica ocorre por meio das reações dos radicais OH[•] com os compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos na solução, através de reações de abstração de hidrogênio, adição e transferência de elétron, conforme as Equações:



No meio reacional, também pode haver a formação de radicais peroxil devido a reação dos radicais formados com o oxigênio molecular dissolvido, conforme a Equação (10). Os radicais peroxil formados podem iniciar as reações de oxidação, acelerando a degradação da matéria orgânica.



A possibilidade de utilizar radiação ultravioleta em sistema fechado assistido por micro-ondas torna possível a decomposição com elevada eficiência de amostras complexas, empregando soluções ácidas diluídas. Os sistemas comerciais utilizam lâmpadas do tipo EDL, sendo esta imersa na solução contendo a mistura ácida e a

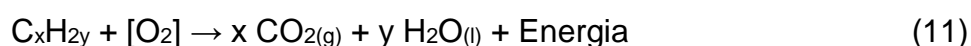
amostra, assegurando uma eficiente transferência da radiação UV para a solução. (PEREIRA; WILTSCHE; KNAPP, 2014).

Oliveira *et al* realizaram um estudo avaliando a eficiência da decomposição através do método de MW-UV para amostras de coque para posterior determinação de Ni, V e S por ICP-OES. Os pesquisadores avaliaram a concentração da solução de HNO₃ (1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹), o volume de H₂O₂ (1 e 3 mL), a massa de amostra (100, 250 e 500 mg) e o tempo de aquecimento (40 e 60 min), com e sem lâmpada de UV. Os resultados indicaram que a utilização de lâmpada de UV gerou soluções com menores teores de carbono residual e que a combinação do uso de 15 mL da solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ com 3 mL de H₂O₂ e 60 minutos de aquecimento permitiu a decomposição eficiente de 500 mg de coque (RCC < 21%). (OLIVEIRA et al., 2015)

2.2.4 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

O método de decomposição empregando combustão iniciada por micro-ondas (MIC) em sistema fechado utiliza a radiação micro-ondas para a ignição e subsequente aquecimento da solução absorvedora durante a etapa de refluxo. Desta forma, torna-se possível a decomposição de diversas amostras com matrizes orgânicas complexas, atingindo baixos teores de carbono residual com um menor tempo de decomposição.

Na decomposição pela técnica de MIC, o combustível da reação de combustão são os compostos orgânicos presentes na matriz da amostra, que podem ser carboidratos, lipídios e proteínas em amostras de alimentos, hidrocarbonetos em amostras de óleo, monômeros em amostras de polímero, entre outros. O oxidante usado para a combustão é o oxigênio em uma pressão de aproximadamente 20 bar. De uma maneira geral, a reação de combustão pode ser dada pela Equação (11):



A reação de combustão é um processo exotérmico, onde ocorre a formação de uma chama e a emissão de luz. Um processo de combustão incompleto pode ocorrer se a quantidade de oxigênio presente no sistema não for suficiente para a completa conversão da matéria orgânica em CO₂ e água.

O sistema utilizado para a MIC é semelhante ao sistema de MW-AD. A única modificação é o uso de um suporte de quartzo, onde a amostra, na forma de *pellets*, filme ou coberta por um material especial, é depositada juntamente com um disco de papel de filtro e o iniciador de combustão.

A válvula utilizada para a despressurização dos produtos gasosos no sistema convencional é utilizada para a adição do oxigênio aos frascos. Não é necessário que a válvula seja substituída por outra, mas o uso de uma válvula que permite o acoplamento de uma linha de alimentação de oxigênio, pode facilitar o procedimento.

O suporte de quartzo é construído de forma a resistir a elevadas temperaturas (> 1000 °C) e sua base possui fendas, garantindo que uma quantidade suficiente de oxigênio esteja em contato com a amostra durante a combustão. Outro aspecto importante do suporte é a presença de um disco de quartzo no topo, que protege a tampa de (politetrafluoroetileno) PTFE do frasco contra a chama que é formada durante a combustão. (BARIN et al., 2014)

Pereira *et al* avaliaram a decomposição de PP e PE empregando de 100 a 500 mg de amostra, para posterior determinação de As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn por ICP-MS e ICP-OES. Os autores avaliaram a eficiência de decomposição utilizando 6 mL de HNO₃ em diferentes concentrações (1, 2, 4, 7, 10 e 14 mol L⁻¹) sob atmosfera de O₂ (20, 25 e 30 bar). Os resultados indicaram que foi possível obter uma recuperação adequada de todos os analitos utilizando uma solução absorvedora de HNO₃ 4 mol L⁻¹. A pressão de 20 bar de O₂ não foi suficiente para a decomposição de massas superiores a 400 mg e com uma pressão de 30 não houve diferença significativa na eficiência de combustão das amostras, quando comparado com o resultado obtido utilizando 25 bar de pressão. Assim, a pressão de O₂ de 25 bar foi considerada a mais adequada. (PEREIRA et al., 2011)

2.3 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM POLÍMEROS

Diferentes técnicas de determinação podem ser empregadas para a quantificação de elementos traço em amostras de matrizes poliméricas. Algumas técnicas permitem a análise direta de sólidos, como a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), a análise por ativação neutrônica (NAA), análise direta de sólidos

por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e ablação a laser com detecção por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS). A análise direta das amostras tem como benefício a redução das etapas de preparo e conseqüente redução do tempo de análise e de possíveis contaminações por manipulação. Entretanto, as dificuldades na homogeneização da amostra, problemas relacionados a calibração e falta de materiais de referência certificados (CRMs) podem comprometer a precisão e a exatidão dos resultados. (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008), (VOSS et al., 2017), (PEREIRA et al., 2011) e (KRUG; ROCHA, 2016).

A determinação de elementos traço é usualmente realizada através de técnicas baseadas nos fenômenos de absorção e emissão atômica, sendo que as principais técnicas utilizadas são espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Estas técnicas necessitam que a amostra seja convertida em uma solução para introdução no instrumento de medida. Assim, o preparo da amostra é indispensável e pode ser realizado por diluição, extração ou decomposição total da amostra. A decomposição total da amostra, geralmente, é a mais utilizada por proporcionar uma conversão efetiva para formas químicas compatíveis com a técnica de quantificação, reduzindo as interferências causadas pela matriz. (KRUG; ROCHA, 2016) e (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

As técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) baseiam-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma técnica monoelementar, ou seja, apenas um elemento é determinado por vez. É uma técnica de fácil operação e com um custo relativamente baixo. Apenas 3-5% da amostra que é introduzida chega de fato até a chama, onde ocorre a atomização. O restante da amostra (aproximadamente 95%) se perde devido ao processo ineficiente de nebulização. O tempo médio de residência dos átomos gasosos na região de observação é baixo. Esses fatores contribuem de forma negativa para a sensibilidade da técnica. Portanto, trata-se de uma técnica adequada para a determinação elementar em níveis de mg L^{-1} (ppm), quando o intuito

é determinar poucos elementos, em um grande número de amostras. (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008)

Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) trata-se de uma técnica capaz de determinar mais de 70 elementos e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio, onde a energia do plasma converte os átomos e as moléculas em um estado excitado. Ao retornam ao estado fundamental, as espécies atômicas e/ou iônicas excitadas emitem fótons que são medidos pelo sistema de detecção. A técnica de ICP-OES é multielementar e capaz de determinar elementos refratários com boa sensibilidade.

A técnica de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é importante para a determinação de elementos em nível de traços e para análises isotópicas. Possui capacidade multielementar e alta sensibilidade (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$), o que possibilita um elevado desempenho para análises de rotina. Em contrapartida, a ocorrência de severos processos de interferências matriciais, exige uma seleção criteriosa dos parâmetros instrumentais.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologias de preparo de amostras para decomposição de polietileno (PE) e polipropileno (PP), visando substituir o método de decomposição por combustão em sistema aberto, que é atualmente utilizado nos laboratórios da Braskem. A decomposição das amostras foi realizada para posterior determinação de magnésio e titânio utilizando técnicas de espectrometria atômica e de massa.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Estudo do método de decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) para as amostras de PP e PE;
- 2) Estudo do método de decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV) para as amostras de PP e PE;
- 3) Estudo do método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) para as amostras de PP e PE;
- 4) Determinação de magnésio e titânio utilizando técnicas de espectrometria atômica e de massa.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS

As amostras de polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) foram obtidas por polimerização em reatores de bancada empregando catalisadores Ziegler-Natta. As amostras foram utilizadas sem aditivos e, previamente ao uso, foram secas em estufa a 70 °C, pelo período mínimo de 8 horas.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água purificada (com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C), em sistema Milli-Q® (Millipore). Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck) e ácido clorídrico 37% (m/m) (Merck) foram previamente purificados em sistema sub-boiling Distillacid BSB-939-IR (Berghof). Peróxido de hidrogênio 30% (m/m) (Merck) foi utilizado como reagente oxidante durante a avaliação dos métodos MW-AD e MW-UV para as amostras de PP. Para avaliação do método de MIC, foi utilizada uma solução 6 mol L⁻¹ de nitrato de amônio como iniciador de combustão. Foram utilizados discos de papel de filtro com baixo teor de cinzas (10 mm de diâmetro e 10 mg) para auxiliar no processo de combustão. Os discos de papel de filtro foram previamente lavados com solução de HNO₃ 1,4 mol L⁻¹ em banho de ultrassom, por 20 minutos, e secos em capela de fluxo laminar.

Para a determinação da acidez residual, uma solução de hidróxido de potássio (Vetec) 0,1 mol L⁻¹ foi preparada e previamente padronizada contra padrão primário de hidrogenoftalato de potássio (Synth). Para preparar as soluções de calibração para a análise de carbono residual, na faixa de 0,5 a 20 mg L⁻¹ de C, foi utilizado hidrogenoftalato de potássio (Synth).

Uma solução com 1000 mg L⁻¹ de Mg (Merck) foi utilizada para o preparo de soluções padrão, em HNO₃ 5% (v/v), para a calibração do instrumento de FAAS. Soluções com 1000 mg L⁻¹ de Ti, Al e Mg (Merck) foram utilizadas para o preparo de soluções padrão multielementar, em HNO₃ 5% (v/v), para a calibração do instrumento ICP-OES. Uma solução com 100 mg L⁻¹ de Y (Sigma-Aldrich), foi utilizada como

padrão interno nas determinações por ICP-OES, sendo esta adicionada às soluções de calibração e soluções das amostras na concentração final de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Uma solução com $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de In (Sigma-Aldrich) utilizada como padrão interno nas determinações por ICP-MS, sendo esta adicionada às soluções de calibração e soluções das amostras na concentração final de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Todos os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram previamente descontaminados, sendo deixados imersos em solução de HNO_3 10% (v/v) pelo período mínimo de 48 horas e enxaguados com água purificada.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

Um forno de micro-ondas MultiwavePRO (Anton Paar) foi utilizado para decompor as amostras no estudo das técnicas de MW-AD, MW-UV e MIC com potência máxima de 1400 W e equipado com software 2.42.7406.8. O equipamento foi utilizado com um rotor 8NXQ80, equipado com 8 frascos de quartzo, cujo volume interno é de 80 mL, temperatura e pressão máximas de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 80 bar, respectivamente. Para o método de MW-UV foram utilizadas lâmpada de Cd de baixa pressão e suportes de PTFE (referência nº 16846).

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica digital com precisão de 0,0001 g e com capacidade máxima de 220 g, modelo AUY220 (Shimadzu).

As determinações do teor de carbono orgânico total nas amostras de polímero foram realizadas empregando um analisador elementar M-CHNS/O modelo 2400 (Perkin Elmer) e o teor de carbono residual em solução foi determinado pelo analisador Multi N/C 2100S (AnalytikJena) com detector de infravermelho (Focus Radiation NDIR Detector[®]) e equipado com auto amostrador AS60.

Um titulador automático 905 Titrand (Methrom) equipado com uma bureta de 20 mL (Dosino 800), agitador automático (801 Stirrer) e eletrodo de pH combinado para titulação em meio aquoso (modelo 6.0258.600) foi utilizado para a determinação da acidez residual nas soluções decompostas.

A determinação dos elementos traço foi efetuada utilizando os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado modelo Element 2 (Thermo Scientific), disponibilizado pelo Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Instituto de Geociências da UFRGS;
- Espectrômetro óptico com plasma indutivamente acoplado modelo Vista MPX (Varian), disponibilizado pelo Laboratório de Controle de Qualidade da unidade Q2 da empresa Braskem SA;
- Espectrômetro absorção atômica com chama modelo Spectra 50B (Varian), disponibilizado pelo Laboratório de Controle de Qualidade da unidade PE5 da empresa Braskem SA.

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)

Para o procedimento de MW-AD, as amostras foram pesadas por diferença e transferidas para o frasco de quartzo. Foram realizados testes com massas de amostra entre 200 e 450 mg. Os reagentes foram adicionados de acordo com as recomendações do fabricante para cada tipo de amostra. Para a decomposição de PE foram transferidos 5 mL de HNO₃ concentrado (14 mol L⁻¹) e 1 mL de HCl concentrado (10 mol L⁻¹). Os testes de decomposição de PP foram realizados com 3,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,5 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de solução de H₂O₂ 30%. Após a adição dos reagentes, os frascos foram fechados e o programa de aquecimento foi iniciado, utilizando os parâmetros recomendados pelo fabricante do forno de micro-ondas, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais dos programas de aquecimento do forno micro-ondas.

Etapa	Condições de operação	
	PE	PP
Rampa de potência	5 min para atingir 750 W	5 min para atingir 650 W
Patamar de potência	750 W por 45 min	850 W por 20 min
Resfriamento	Até 55 °C	Até 55 °C

O fluxo de exaustão foi mantido em $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ durante a etapa de aquecimento e durante a etapa de resfriamento foi elevado para $125 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. A taxa de aumento de pressão foi mantida em $0,3 \text{ bar s}^{-1}$.

As soluções obtidas após cada decomposição foram transferidas para vials de polipropileno e diluídas com água. Após cada decomposição, os frascos de quartzo foram descontaminados com 6 mL de HNO_3 concentrado e submetidos ao programa de aquecimento de acordo com as recomendações do fabricante, conforme segue: 900 W durante 20 minutos (rampa de 5 minutos e permanência de 15 minutos).

4.4.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)

As amostras de polímero foram pesadas de acordo com o procedimento realizado para MW-AD e transferidas para os frascos de quartzo, sendo que estes estavam com o suporte inferior de PTFE para posicionamento da lâmpada de UV. A mistura ácida foi adicionada e em seguida a lâmpada e o suporte superior de PTFE foram inseridos no frasco, conforme a Figura 2.

Figura 2 - Frascos com lâmpada UV de cádmio em um sistema comercial de decomposição MW-UV.



Fonte: Anton Paar.

Os experimentos foram realizados com um volume fixo de solução de 10 mL de mistura ácida para que, assim, o bulbo da lâmpada estivesse completamente imerso e, conseqüentemente, houvesse máxima distribuição de radiação UV na solução. Foram realizados estudos para a decomposição de 250 mg de polímero, avaliando-se uma mistura ácida de composição idêntica a utilizada na MW-AD e uma segunda mistura com metade da concentração dos reagentes. Para PE as misturas ácidas foram: (PE1) 1,67 mL de HCl concentrado; 8,34 mL de HNO₃ concentrado e (PE2) 0,84 mL de HCl concentrado; 4,17 mL de HNO₃ concentrado; 5,0 mL de água ultrapura. As misturas ácidas utilizadas para PP foram: (PP1) 0,77 mL de HCl concentrado; 5,38 mL de HNO₃ concentrado; 3,85 mL de H₂O₂ e (PP2) 0,39 mL de HCl concentrado; 2,69 mL de HNO₃ concentrado; 1,92 mL de H₂O₂ 30% (m/m); 5,0 mL de água ultrapura. Após a avaliação da mistura ácida foi realizado um teste para a decomposição de 400 mg de PP.

Os programas de aquecimento utilizados foram idênticos ao do método de MW-AD (Tabela 2), exceto que a temperatura máxima foi alterada para 250 °C, a fim de evitar danos aos suportes de PTFE. As soluções obtidas após cada decomposição foram transferidas para vials de polipropileno e diluídas com água. Os frascos, peças de PTFE e lâmpadas UV foram descontaminados com a adição de 8 mL de HNO₃ 65% (m/m), utilizando o mesmo programa de descontaminação do método MW-AD.

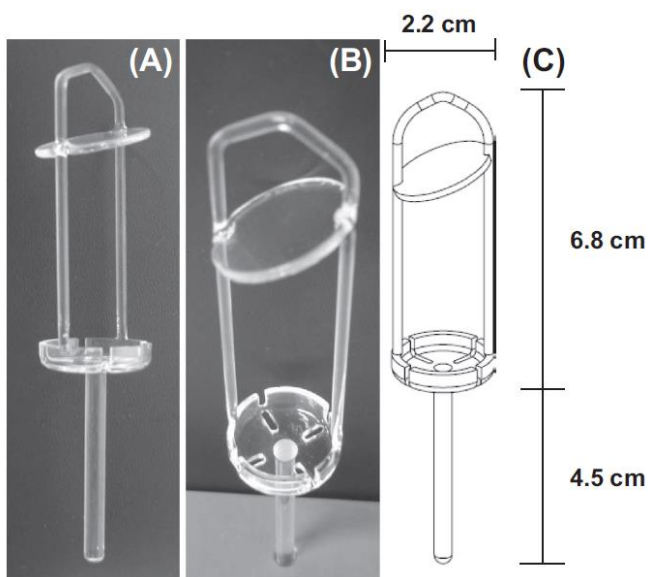
4.4.3 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Para procedimento de MIC, as amostras foram previamente prensadas em uma prensa a 170 °C e transformadas em filme. Os filmes foram cortados em discos de 10 mm, pesados e dispostos sobre um disco de papel filtro. Ambos foram colocados sobre a base do suporte de quartzo (Figura 3). Foram realizados testes com massas de amostra entre 200 e 500 mg.

O papel filtro foi umedecido com 50 µL de uma solução 6 mol L⁻¹ de NH₄NO₃ (iniciador de ignição). Após, o suporte foi colocado no frasco de quartzo contendo 6 mL de uma solução 4 mol L⁻¹ de HNO₃ (solução absorvedora). Por fim, o frasco foi pressurizado com O₂ (20 bar). As soluções obtidas após cada decomposição foram

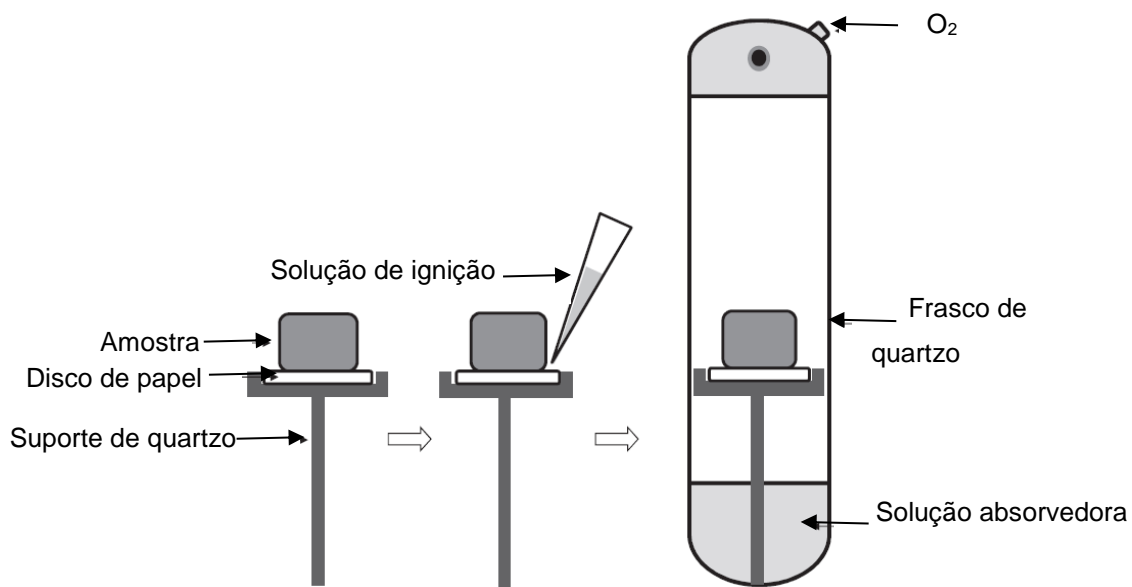
transferidas para vials de polipropileno e diluídas com água. Um esquema do procedimento genérico para MIC está representado na Figura 4. O programa de aquecimento utilizado foi: 1200 W durante os primeiros 30 segundos, 1400 W durante 4,5 min e posterior resfriamento até 55 °C, conforme recomendações do fabricante.

Figura 3 - Suporte de quartzo utilizado na MIC. (A) Vista lateral; (B) Vista superior; (C) Dimensões.



Fonte: Adaptado de BARIN et al. (2014, p. 150).

Figura 4 - Procedimento para combustão iniciada por micro-ondas (MIC) em sistema fechado.



Fonte: Adaptado de BARIN et al. (2014, p. 154).

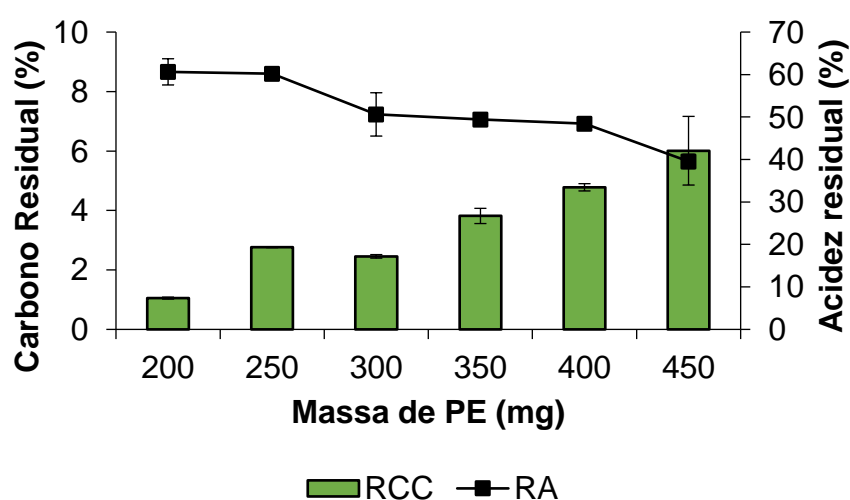
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

5.1.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)

Os experimentos de MW-AD para amostras de PE e PP foram realizados de acordo com as condições experimentais e composição da mistura ácida sugeridas pelo fabricante do equipamento de micro-ondas. Considerando que os elementos provenientes de resíduos catalíticos estão presentes em baixa concentração foram realizados testes para a avaliação da decomposição de massas entre 200 e 450 mg de amostra. Em todos os ensaios realizados foram obtidas soluções sem resíduos sólidos aparentes. Os resultados de RCC e RA referentes aos testes realizados com PE são apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE utilizando 5 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HCl concentrado. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.



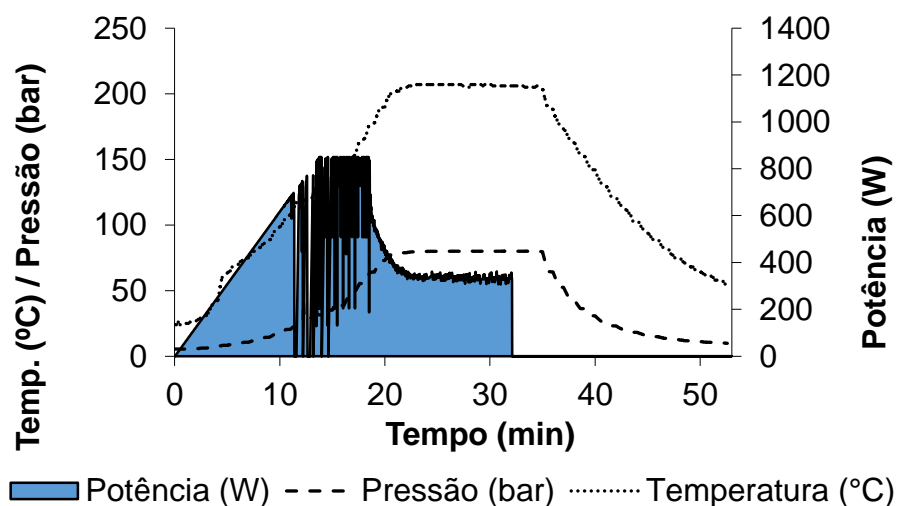
De acordo com os dados observados na Figura 5, pode-se notar que houve uma redução nos valores de acidez residual à medida que a massa de amostra aumentou. Isto está relacionado ao fato de que é necessário um consumo de ácido

maior para oxidação da matéria orgânica. Ainda que os valores de RCC tenham aumentado quando massas maiores de amostras foram decompostas, o RCC para uma massa de 450 mg de PE foi de 6,0% (790 mg L⁻¹ de C em solução), o que demonstra a elevada eficiência do método de decomposição.

Para todas as massas de PE avaliadas, a pressão máxima do sistema (80 bar) foi alcançada após 18 minutos de aquecimento e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 200 °C.

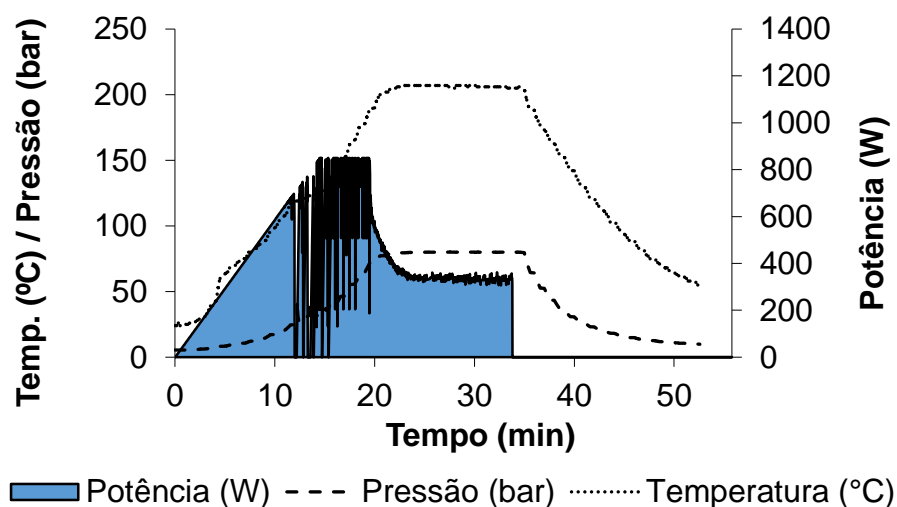
Da mesma forma, a decomposição por MW-AD para PP foi realizada de acordo com as condições experimentais e composição da mistura ácida sugeridas pelo fabricante do equipamento de micro-ondas. Inicialmente, foram realizados testes com 200 mg de PP e foi observado que, durante o programa de aquecimento, a potência de radiação micro-ondas foi interrompida várias vezes (Figura 6), devido ao rápido aumento da taxa de pressão, que excedeu a taxa limite de 0,3 bar s⁻¹.

Figura 6 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de PP por MW-AD utilizando uma potência de 850 W durante a etapa de aquecimento.



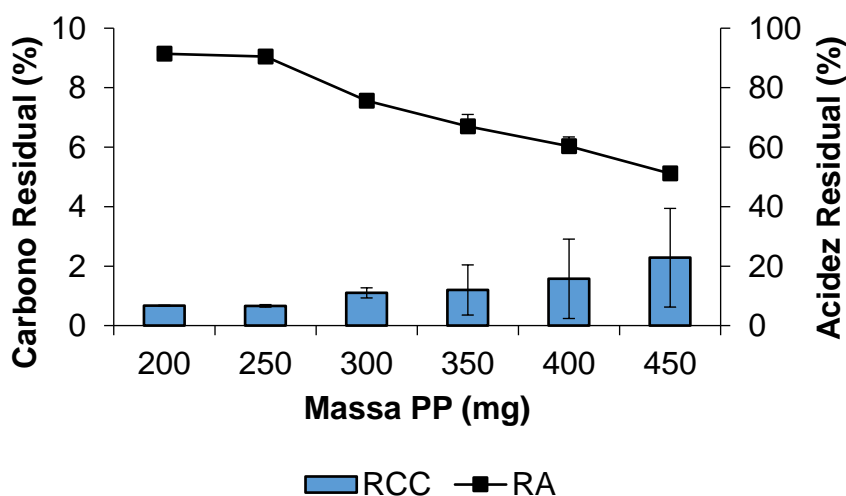
Com o intuito de otimizar o programa de aquecimento, a potência foi reduzida de 850 para 600 W. Com isso, a radiação micro-ondas manteve-se constante durante praticamente todo o programa de decomposição (Figura 7).

Figura 7 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de PP por MW-AD utilizando uma potência de 600 W durante a etapa de aquecimento.



Uma vez estabelecida a melhor potência para o programa de aquecimento (600 W), foram realizados testes de decomposição de massas entre 200 e 450 mg de PP. Em todos os testes realizados foram obtidas soluções sem resíduos sólidos. Os resultados referentes ao RCC e a RA são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PP utilizando 3,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,5 mL de HCl concentrado e 2,5 ml de solução de H₂O₂ 30%. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.



Pode-se constatar, a partir dos dados da Figura 8, que houve uma redução nos valores de acidez residual à medida que a massa de amostra aumentou, devido a um consumo de ácido maior para oxidação da matéria orgânica. Ainda que os valores de RCC tenham aumentado quando massas maiores de amostra foram decompostas, o RCC para a massa de 450 mg de PP foi de 2,3% (299 mg L⁻¹ de C em solução), evidenciando a elevada eficiência de decomposição do método. Em todos os testes realizados para decomposição de PP, a pressão máxima do sistema (80 bar) foi alcançada após 25 minutos de aquecimento e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 200 °C.

Em todas as decomposições por MW-AD realizadas com PP notou-se que houve interrupção na potência de radiação micro-ondas quando a temperatura atingia aproximadamente 115 °C. Esta interrupção não foi observada nas decomposições das amostras de PE. Esta diferença no comportamento dos processos de decomposição pode ser atribuído à diferença entre as estruturas moleculares dos polímeros.

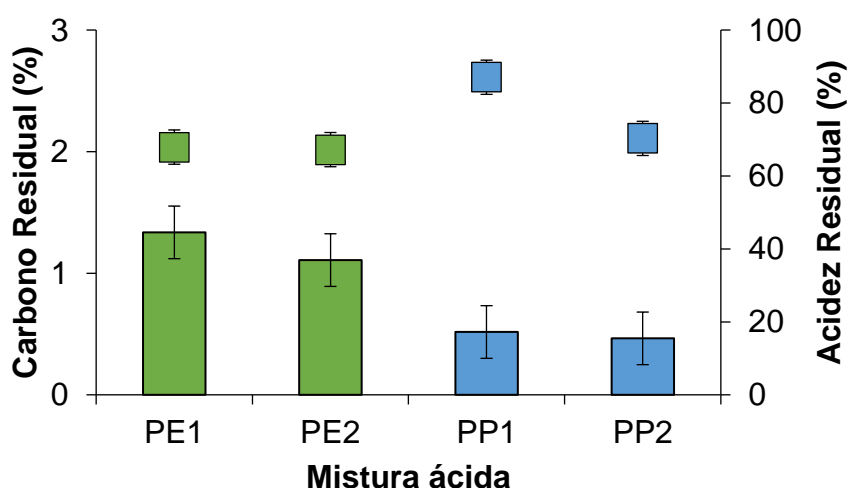
No geral, o método de MW-AD não apresentou indícios de limitação para ensaios com massas superiores a 450 mg de PE e PP. Contudo, não foram decompostas massas superiores a 450 mg, tendo em vista que os elementos traço provenientes do resíduo catalítico já poderiam ser determinados em soluções obtidas a partir da decomposição de aproximadamente 350 mg de PE e PP. Assim, considerando que as soluções provenientes da decomposição de 350 mg de polímero tiveram elevada eficiência de decomposição, apresentando valores de RCC de 3,8% para PE e 1,2% para PP, estas foram empregadas para quantificação dos elementos traço.

5.1.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV)

A decomposição das amostras de polímero por MW-UV foi estudada com o intuito de buscar uma metodologia alternativa que pudesse empregar soluções diluídas, sem comprometer a eficiência de decomposição, através do uso combinado das radiações micro-ondas e ultravioleta.

Os testes preliminares da decomposição por MW-UV foram realizados com 250 mg de amostra. Foram testadas uma mistura ácida de composição idêntica a utilizada na MW-AD (mistura ácida 1) e uma segunda mistura com metade da concentração dos reagentes utilizados na MW-AD (mistura ácida 2). As composições das misturas ácidas testadas para amostras de PE foram: (PE1) 1,67 mL de HCl concentrado; 8,34 mL de HNO₃ concentrado e (PE2) 0,84 mL de HCl concentrado; 4,17 mL de HNO₃ concentrado; 5,0 mL de água ultrapura. As misturas ácidas utilizadas para PP foram: (PP1) 0,77 mL de HCl concentrado; 5,38 mL de HNO₃ concentrado; 3,85 mL de H₂O₂ e (PP2) 0,39 mL de HCl concentrado; 2,69 mL de HNO₃ concentrado; 1,92 mL de H₂O₂ 30% (m/m); 5,0 mL de água ultrapura. Em todos os experimentos foram obtidas soluções límpidas, livres de resíduos sólidos e os resultados de RCC e RA são apresentados na Figura 9.

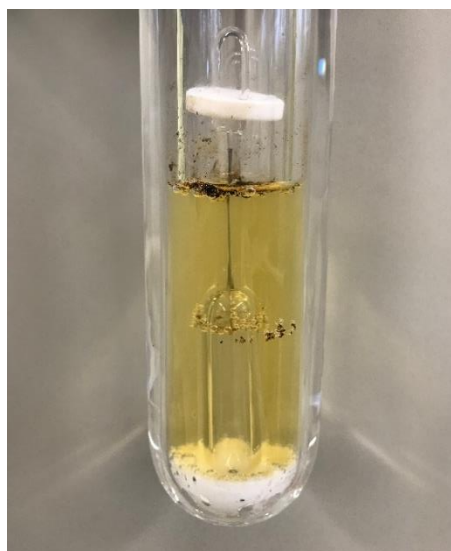
Figura 9 - Efeito da composição da mistura ácida na eficiência de decomposição de 250 mg de PE ou PP por MW-UV, sendo as misturas ácidas PE1 e PP1 de composição idêntica às utilizadas na MW-AD e as misturas PE2 e PP2 com metade da concentração dos reagentes utilizados na MW-AD. As barras representam o RCC e os quadrados a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.



Avaliando os resultados da Figura 9, nota-se que a decomposição das amostras apresentou elevada eficiência em relação ao RCC, dado que os resultados foram inferiores a 1,5%. Entretanto, a acidez residual das soluções finais foi bastante elevada, sendo superior a 67% em todos os experimentos. Com base nestes resultados, pode-se evidenciar que o método de MW-UV foi de elevada eficiência de

decomposição, em relação ao RCC, o que possibilitaria o uso de ácidos em concentrações inferiores às empregadas nas misturas testadas nestes experimentos. No experimento de MW-UV realizado para a decomposição de 400 mg de PP, empregando a mistura ácida 2, a decomposição da amostra não foi completa, apresentando resíduos sólidos na solução final (Figura 10). Portanto, não foi possível medir o RCC da amostra.

Figura 10 - Solução final da decomposição por MW-UV de 400 mg de PP empregando a mistura ácida 2, composta por: 0,39 mL de HCl concentrado; 2,69 mL de HNO₃ concentrado; 1,92 mL de H₂O₂ 30% (m/m); 5,0 mL de água ultrapura.



Por fim, dentre as misturas avaliadas, a mistura ácida 2 foi a mais indicada para a decomposição de 250 mg das amostras, dado que menores volumes de reagentes foram utilizados. As soluções provenientes das decomposições realizadas para as amostras de PE e PP empregando a mistura ácida 2 foram utilizadas para a quantificação de elementos traço.

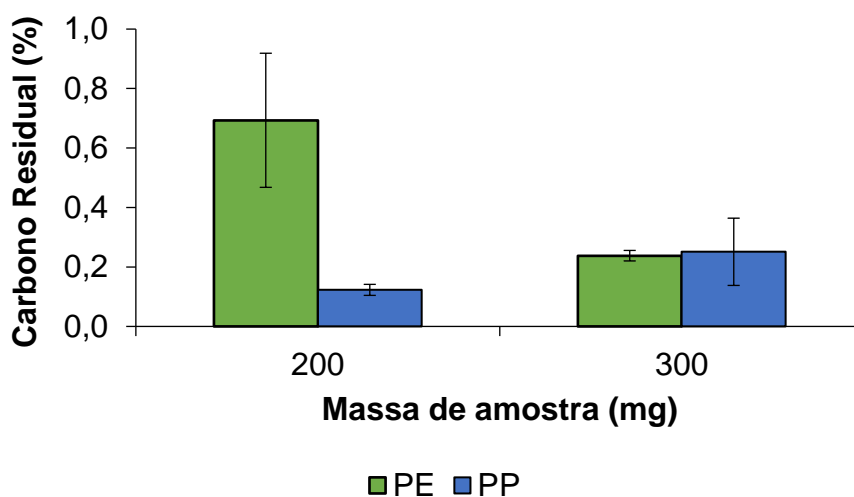
5.1.3 Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

O estudo da combustão iniciada por micro-ondas foi realizado com o propósito de aumentar a eficiência da decomposição das amostras de polímero. O procedimento

de decomposição por MIC foi baseado em um trabalho publicado, em que os autores avaliaram a decomposição de diferentes de materiais poliméricos e constataram que o uso de uma solução absorvedora de HNO_3 4 mol L^{-1} foi adequado para a retenção de uma série de elementos químicos. (PEREIRA et al., 2011)

Inicialmente foram realizados testes com 200 e 300 mg de amostra. Os resultados de RCC referentes a estes experimentos são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de polímero por MIC. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

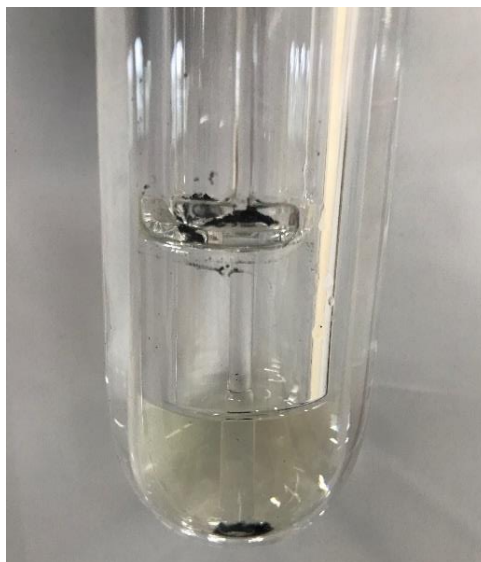


Conforme pode ser observado na Figura 11, os resultados de RCC foram inferiores a 1% (40 mg L^{-1} de C em solução), evidenciando a alta eficiência de decomposição do método. Os resultados de acidez residual destas amostras foram de aproximadamente 100%, comprovando que a decomposição ocorre exclusivamente pelo efeito do O_2 , ou seja, o ácido presente na solução absorvedora não é utilizado para a decomposição da matéria orgânica. Adicionalmente, os elevados desvios observados provavelmente foram gerados devido a utilização do suporte de quartzo, o que dificultou a repetibilidade dos resultados.

Nos testes que foram realizados com massa de 500 mg, ocorreu a combustão incompleta da amostra e as soluções finais apresentaram resíduo sólido, conforme pode ser observado na Figura 12. Com base nestes resultados, as soluções

resultantes da decomposição de 300 mg de amostra de polímero foram utilizadas para a quantificação de elementos traço.

Figura 12 - Solução final da decomposição por MIC de 500 mg de polímero empregando HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora.



5.1.4 Decomposição por combustão em sistema aberto

Não foi possível realizar testes de preparo das amostras através do método de decomposição por combustão em sistema aberto, devido a indisponibilidade do equipamento. Entretanto, sabe-se, a partir do histórico de amostras que foram preparadas anteriormente, que o método geralmente resulta na combustão incompleta das amostras, resultando em uma solução final com resíduos sólidos.

5.3 DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO E TITÂNIO

Os principais elementos provenientes dos resíduos catalíticos presentes nas amostras de polímero são Ti e Mg. A determinação destes elementos foi realizada nas amostras provenientes dos testes que apresentaram melhor eficiência de decomposição, conforme apresentado anteriormente. O Ti foi determinado através

das técnicas de ICP-OES e ICP-MS. Tendo em vista que o Mg está presente em maior concentração nas amostras, este foi determinado através das técnicas de ICP-OES e FAAS. Os resultados obtidos para as determinações de Ti e Mg são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das determinações de Ti por ICP-OES e ICP-MS e das determinações de Mg por ICP-OES e FAAS após a decomposição das amostras de PE e PP (concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra	Método	Ti		Mg	
		ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	FAAS
PE	MW-AD	1,673 \pm 0,150	1,652 \pm 0,180	12,456 \pm 1,064	12,333 \pm 1,178
	MW-UV	1,469 \pm 0,127	1,553 \pm 0,099	11,722 \pm 0,713	11,209 \pm 1,055
	MIC	1,507 \pm 0,175	1,494 \pm 0,158	12,660 \pm 0,984	13,217 \pm 0,488
PP	MW-AD	0,495 \pm 0,014	0,511 \pm 0,021	4,083 \pm 0,086	4,277 \pm 0,170
	MW-UV	0,450 \pm 0,037	0,515 \pm 0,044	4,236 \pm 0,172	4,064 \pm 0,345
	MIC	0,473 \pm 0,029	0,477 \pm 0,033	4,056 \pm 0,083	4,036 \pm 0,207

Com os resultados apresentados na Tabela 3 verifica-se que foi possível determinar os elementos provenientes de resíduo catalítico em polímeros por diferentes técnicas. Tendo em vista que as amostras utilizadas foram obtidas em reatores de bancada, por um processo de polimerização em batelada, a quantidade de resíduo catalítico foi estimada, a partir da quantidade de catalisador que foi utilizada. Deste modo, pode-se fazer uma avaliação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas empregadas e se confirmou que os resultados obtidos estavam coerentes com os valores estipulados previamente.

Com a finalidade de fazer uma avaliação mais abrangente dos resultados, foram realizados testes estatísticos. Assim, para comparação entre os três métodos de decomposição, foi aplicado o teste ANOVA (*Analysis of Variance*). Verificou-se, com um nível de confiança de 95%, que os resultados obtidos para a determinação de Mg por ICP-OES e FAAS não possuem diferença significativa para as soluções

provenientes das decomposições de PP e PE. Adicionalmente, os resultados obtidos para a determinação de Ti por ICP-OES e ICP-MS não possuem diferença significativa para as soluções provenientes das decomposições PE e PP (com nível de confiança de 95%).

A comparação entre as técnicas de determinação dos elementos traço foi realizada baseada no teste *t-student*. Não foi observada diferença significativa para a determinação de Ti por ICP-OES e ICP-MS, em um nível de confiança de 95%, nas soluções provenientes das decomposições empregando os três métodos para ambas as amostras. Para a determinação de Mg pelas técnicas de FAAS e ICP-OES nas soluções resultantes dos três métodos de decomposição para PE e PP também não foi observada diferença significativa, com nível de confiança de 95%.

6 ANÁLISE DE CUSTOS

Para avaliar os diferentes métodos de preparo de amostra estudados, que foram MW-AD, MW-UV e MIC, e compará-los com o método de decomposição por combustão em sistema aberto, que é atualmente utilizado, foi realizado um levantamento dos valores dos principais reagentes utilizados em cada método. Considerou-se que o laboratório em que os métodos seriam executados estava equipado com todos os instrumentos e equipamentos necessários, assim como contava com pessoas qualificadas para a execução das atividades. A partir dos valores dos reagentes foi possível estimar o custo de execução de cada método de preparo de amostra, considerando os volumes de reagente utilizados em cada decomposição. Os valores estimados dos reagentes utilizados são:

- Ácido nítrico 65% (m/m) PA (Merck): R\$ 78,00 por litro;
- Ácido clorídrico 37% (m/m) PA (Merck): R\$ 76,00 por litro;
- Peróxido de hidrogênio 30% (m/m) (Merck): R\$ 324,00 por litro;
- Nitrato de amônio: R\$ 680,00 por quilo.

Para realizar uma avaliação mais abrangente, também foi estimado o tempo necessário para a execução de cada método de preparo de amostra. Para isso, levou-se em consideração os dados dos programas de aquecimento extraídos do equipamento de micro-ondas, assim como o tempo necessário para o preparo dos frascos com as amostras, anteriormente ao programa de aquecimento. Desta forma, para o método de decomposição por combustão em sistema aberto, considerou-se o tempo necessário para pesagem das amostras, queima no forno do tipo mufla, solubilização do resíduo sólido obtido e diluição das amostras.

O tempo estimado de preparo das amostras pelo método de MW-AD, considerou a passagem das amostras, adição dos reagentes constituintes da mistura ácida, fechamento dos frascos, duração do programa de aquecimento e diluição final das amostras. Para o método de MW-UV, levou-se em consideração que, além da execução dos procedimentos realizados para MW-AD, deveria ser acrescido o tempo necessário para adição e remoção dos suportes de PTFE e da lâmpada de UV. Da mesma forma, para o método de preparo por MIC, considerou-se o tempo para o

preparo dos filmes das amostras, preparo do suporte de quartzo, adição e remoção do suporte aos frascos e pressurização com O₂.

Os valores estimados de custo e tempo de execução de cada método são apresentados na Tabela 4. Vale ressaltar que os custos foram estimados levando em consideração apenas os gastos referentes aos principais reagentes utilizados em cada método.

Tabela 4 - Dados estimados de custo com reagentes e tempo de execução dos métodos de decomposição das amostras de PE e PP.

Amostra	Método	Custo (R\$)	Tempo (min)
PE	MW-AD	0,47	84
	MW-UV	0,38	84
	MIC	0,15	44
	Combustão em sistema aberto	0,25	55
PP	MW-AD	1,12	69
	MW-UV	0,86	68
	MIC	0,15	46
	Combustão em sistema aberto	0,25	55

Avaliando os dados apresentados na Tabela 4 pode-se constatar que o método de preparo de amostras de PE e PP que possui o maior custo, em relação aos reagentes utilizados, é a decomposição por MW-AD, seguida do método de decomposição por MW-UV. Isso se deve ao fato de que estes métodos utilizam maiores volumes de reagentes, em relação aos métodos de combustão. Também pode-se constatar que, de uma maneira geral, os métodos de decomposição das amostras de PP são mais caros do que para PE. Este fato está relacionado a utilização do H₂O₂, que possui um custo superior aos demais ácidos utilizados nos métodos de decomposição.

O método que se destaca como o mais barato e mais rápido é o método de MIC. Entretanto, é importante considerar que este método necessita que a amostra seja transformada em filme, o que aumenta a manipulação da amostra e, conseqüentemente, o risco de contaminação. Outro fator importante em relação a MIC

é o fato de que frascos são pressurizados com O₂, o que resulta em maior risco na execução deste método.

Em relação ao método de combustão em sistema aberto, pode-se notar que o custo e tempo de execução são intermediários em relação aos novos métodos desenvolvidos. Entretanto, um aspecto significativo em relação a este método é que apenas duas amostras podem ser decompostas simultaneamente no forno do tipo mufla. Assim, pode-se destacar a vantagem de se utilizar os métodos de decomposição assistida por radiação micro-ondas, tendo em vista, que estes permitem que até oito amostras sejam decompostas simultaneamente. Isso faz com que a frequência analítica dos novos métodos avaliados seja significativamente superior. Este aspecto é extremamente relevante quando se considera que estas metodologias serão empregadas para controle de qualidade na indústria.

Para avaliar os métodos de decomposição também é importante considerar os aspectos de segurança e meio ambiente envolvidos na execução destas metodologias. Assim, é necessário ressaltar que a combustão em sistema aberto apresenta um elevado risco de a amostra incendiar, além de agregar os riscos de exposição a elevadas temperaturas e projeção de partículas. Estes riscos podem comprometer a segurança do analista e do processo. Quanto aos aspectos de meio ambiente, é imprescindível avaliar o volume de reagentes utilizados e volume de resíduo gerado em cada método. Em relação ao volume de reagentes utilizados, todos os métodos empregam pequenas quantidades de soluções ácidas e, portanto, todos podem ser considerados adequados. Entretanto, quando se leva em consideração o volume de resíduo gerado em cada método, o método de decomposição por combustão em sistema aberto se destaca como sendo o que gera o maior volume de resíduo líquido. Isso se deve ao fato de que neste método gera-se no mínimo 200 mL uma solução final, enquanto nos demais métodos são gerados no máximo 40 mL de solução final. Assim em relação aos aspectos de segurança e meio ambiente, os métodos empregando decomposição assistida por radiação micro-ondas apresentam vantagens significativas em relação ao método de decomposição por combustão em sistema aberto.

7 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento desse trabalho foi possível avaliar três métodos de preparo de amostras para polipropileno e polietileno, sendo eles a decomposição assistida por micro-ondas (MW-AD), a decomposição assistida por micro-ondas combinada com radiação ultravioleta (MW-UV) e combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Massas de amostra relativamente elevadas (até 450 mg) foram decompostas pelos três métodos, empregando um sistema fechado e, em alguns casos, a utilização de reagentes diluídos. Deve-se destacar que o teor de carbono residual das soluções resultantes de todas as decomposições foi inferior a 6%, o que equivale a 790 mg L⁻¹ de C em solução, evidenciando a elevada eficiência de decomposição. Portanto, pode-se concluir que em todos os métodos foram obtidas soluções adequadas para posterior determinação de elementos traço por ICP-OES, ICP-MS e FAAS.

Com o objetivo de determinar elementos provenientes de resíduos catalíticos em polímeros, sendo principalmente necessário determinar Ti e Mg, a decomposição de 300 mg de amostra foi adequada. Assim, em relação a quantidade de amostra utilizada em cada método estudado, vale destacar que em todos foi possível decompor com alta eficiência massas de até 300 mg de polímero.

Foi possível determinar Ti por ICP-OES e ICP-MS e Mg por ICP-OES e FAAS nas amostras resultantes dos três métodos de decomposição, sendo que as concentrações determinadas ficaram de acordo com o estimado para cada uma das amostras. Todos os valores obtidos ficaram de acordo com um nível de confiança de 95%, conforme os testes *t-student* e ANOVA. Desta forma, pode-se concluir que os métodos de preparo de amostra estudados são adequados para a posterior determinação de elementos traço por técnicas de espectrometria de absorção atômica e de massas.

Ainda que não tenha sido possível realizar testes através do método de decomposição por combustão em sistema aberto, sabe-se que o método é de baixa eficiência, devido a combustão incompleta da amostra, que gera uma solução final com resíduos sólidos. Portanto, pode-se concluir que métodos de preparo de amostras de polímero de maior eficácia são requeridos para que seja possível obter soluções adequadas para posterior determinação de resíduos catalíticos.

Em relação a análise de custo, avaliação do tempo de execução dos métodos e avaliação dos aspectos de segurança e meio ambiente, pode-se concluir que os métodos empregando decomposição assistida por radiação micro-ondas apresentam vantagens significativas em relação ao método de decomposição por combustão em sistema aberto. Portanto, os métodos estudados neste trabalho confirmaram ser adequados para a substituição do método de decomposição por combustão em sistema aberto.

8 REFERÊNCIAS

BAKIRCIOGLU, DILEK; KURTULUS, YASEMIN B.; UCAR, Gokhan. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 202–207, 2011.

BARIN, Juliano S. et al. Microwave-Induced Combustion. Em: **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. p. 143–154.

BICHINHO, Kátia Messias. **Utilização da técnica de espectrometria de raios X para determinação de resíduos catalíticos em polímeros comerciais**. 2008. UFRGS, 2008.

BIZZI, Cezar A.; NÓBREGA, Joaquim A.; BARIN, Juliano S. Diluted Acids in Microwave-Assisted Wet Digestion. Em: **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. p. 180–182.

CADORE, Solange; MATOSO, Érika; SANTOS, Mirian Cristina. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, p. 1533–1542, 2008.

JANKOWSKI, Krzysztof et al. Multielement determination of major elements in polymer additives by microwave induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion. **Analytica Chimica Acta**, v. 440, p. 215–221, 2001.

KRUG, Francisco José; ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. EditSBQ ed. São Paulo.

LEHTIMÄKI, Esa; VÄISÄNEN, Ari. Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 127, p. 64–69, 2017.

MATUSIEWICZ, Henryk. Systems for Microwave-Assisted Wet Digestion. Em: **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Elsevier B.V., 2014. p. 77–80.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

OLIVEIRA, Jussiane S. S. et al. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. **Talanta**, v. 144, p. 1052–1058, 2015.

PEREIRA, J. S. F. et al. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. **J. Anal. At. Spectrom**, v. 26, p. 1849, 2011.

PEREIRA, Juliana S. F.; WILTSCHE, Helmar; KNAPP, G. Microwave-Assisted Ultraviolet Digestion. Em: **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. p. 205–216.

PEREIRA, Leticia S. F. et al. Determination of elemental impurities in poly(vinylchloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 152, p. 371–377, 2016.

PLASTICSEUROPE. **Analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2017. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/274-plastics-facts-2017>>.

SKRZYDLEWSKAA, Elzbieta; BALCERZAK, Maria. Multi-elemental analysis of non-food packaging materials by inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry. **Talanta**, v. 62, p. 937–944, 2004.

VOSS, Monica et al. A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS. **Talanta**, v. 170, p. 488–495, 2017.