



FURG

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
FLUOROPOLÍMEROS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FONTE CONTÍNUA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE
GRAFITE E ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

Bruno Meira Soares

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2016

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
FLUOROPOLÍMEROS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE E
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

por

BRUNO MEIRA SOARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2016

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM FLUOROPOLÍMEROS
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA COM ATOMIZAÇÃO EM
FORNO DE GRAFITE E ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

elaborada por

BRUNO MEIRA SOARES

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte - Orientador (UFSM - RS)

Prof. Dr^a. Márcia Foster Mesko (UFPeL - RS)

Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (UFSM - RS)

Prof. Dr. Rodolfo Carapelli (FURG - RS)

Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade (FURG - RS)

Rio Grande, 19 de agosto de 2016.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, **Arlei e Magda**, os principais incentivadores de minha trajetória profissional, pela confiança, sacrifício e exemplo de perseverança, trabalho, humildade e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental** da Universidade Federal do Rio Grande pela possibilidade de execução deste trabalho, meus agradecimentos.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior** pelo apoio financeiro prestado durante todo o período de doutorado.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte**, pela orientação, conhecimento compartilhado, amizade, confiança e exemplo de postura científica, ética e profissional, além das inúmeras oportunidades que permitiram meu crescimento pessoal e profissional.

À Prof^a. Dr^a. **Márcia Foster Mesko**, pela participação como banca examinadora, tanto no exame de qualificação como na defesa, com destaque para as valiosas sugestões que aperfeiçoaram significativamente a finalização desta tese.

Ao Prof. Dr. **Rodrigo Cordeiro Bolzan**, pela participação como banca examinadora da defesa, incluindo sua participação como examinador externo do exame de qualificação e pela valiosa sugestão de uso de modificador químico que permitiu desenvolver efetivamente este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Rodolfo Carapelli**, pela participação como banca examinadora tanto no exame da qualificação como na defesa, pela amizade e as significativas contribuições.

Ao Prof. Dr. **Carlos Francisco Ferreira de Andrade**, pela participação como banca examinadora e pelas importantes sugestões.

Ao Prof. Dr. **Ednei Gilberto Primel**, pelo apoio, aprendizado, amizade, exemplo de ética e profissionalismo e pela confiança depositada durante o período do doutorado.

A todos os amigos e colegas do **Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais**, pelo conhecimento compartilhado, apoio, incentivo e, principalmente, pelo grande respeito e amizade compartilhada desde 2010, quando ingressei no mestrado do PPGQTA.

Aos professores e colegas do **Setor de Química Ambiental** e do **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais** da Universidade Federal de Santa Maria pelo apoio, amizade e auxílio prestado durante o período que estive realizando a parte experimental deste trabalho. Agradecimento especial ao **Rafael Francisco dos Santos**, que auxiliou de forma efetiva a realização da parte experimental, além da amizade construída neste período.

Aos colegas, incluindo técnicos e professores da **Escola de Química e Alimentos**, pelo convívio, auxílios prestados e a amizade construída durante os dois períodos que estive como professor substituto, simultaneamente à realização do doutorado.

Agradecimento especial à minha família, com destaque para os meus pais **Arlei Guimarães Soares** e **Magda Regina Meira Soares**, minha irmã **Michéli Meira Soares** e nossa pequena **Luana** (sobrinha), pelo importante apoio, incentivo, confiança e, principalmente, compreensão pelas escolhas que me fizeram conviver longe da família nos últimos 13 anos.

Por fim, um agradecimento especial à minha namorada **Mariana de Araújo Isquierdo**, pelo amor, carinho, paciência, incentivo, companheirismo e compreensão, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVIII
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Fluoropolímeros	5
3.1.1 Histórico	5
3.1.2 Propriedades	6
3.1.3 Aplicações	9
3.2 Determinação de elementos traço em fluoropolímeros	11
3.3 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	16
3.3.1 Histórico	16
3.3.2 Instrumentação	18
3.3.3 Determinação simultânea por HR-CS GF AAS	20
3.3.4 Características gerais da GF AAS	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Instrumentação	27
4.2 Reagentes	29

4.3 Amostras	30
4.4 Avaliação da perda de massa na pirólise	31
4.5 Determinação de elementos traço por SS-HR-CS GF AAS	31
4.6 Procedimento de decomposição por MIC	33
4.7 Determinação do teor de carbono nos digeridos por ICP OES	35
4.8 Análise por ativação neutrônica	35
4.9 Análise estatística	36
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1 Caracterização das amostras	38
5.2 Avaliação de perda de massa durante a pirólise	40
5.3 Determinação simultânea de Fe e Ni em fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS	43
5.3.1 Estudos iniciais.....	43
5.3.2 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização.....	45
5.3.3 Desempenho analítico.....	56
5.3.4 Avaliação da massa de amostra.....	60
5.4 Determinação de Mg	63
5.4.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização.....	63
5.4.2 Desempenho analítico.....	70
5.4.3 Efeito da massa de amostra.....	72
5.5 Determinação de Mn	74
5.5.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização.....	74
5.5.2 Desempenho analítico.....	80
5.5.3 Efeito da massa de amostra.....	82
5.6 Determinação de Cr	85
5.6.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização.....	85

5.6.2 Desempenho analítico.....	91
5.6.3 Efeito da massa de amostra.....	92
4.7 Comparação com métodos da literatura	95
5. CONCLUSÕES	97
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos principais fluoropolímeros comerciais. ETFE: copolímero de etileno tetrafluoroetileno; PVF: fluoreto de polivinila; PVDF: fluoreto de polivinilideno; FEP: copolímero de etileno propileno fluorado; CTFE: etileno clorotrifluoroetileno; PFA: perfluoroalcoxi.	6
Figura 2 - Representação esquemática da conformação em hélice do PTFE. Adaptado de WALL, 1971.	8
Figura 3 - Representação esquemática de um sistema para combustão de fluoropolímeros. (A) sistema de combustão: (1) tubo de quartzo; (2) barqueta de quartzo; (3) amostra de PTFE; (4) tampa de PVC. (B) sistema de aquecimento: (5) forno; (7) medidor de temperatura. (C) sistema de filtração: (8) filtro; (9) gás carreador e auxiliar de combustão (ar). (D) sistema de absorção: (10) frasco de absorção; (11) solução absorvedora (NaOH 0,05%). Adaptado de TAKENAKA, <i>et al.</i> , 1996.	13
Figura 4 - Frasco de decomposição e suporte de quartzo utilizados na MIC. Adaptado de FLORES, <i>et al.</i> 2007.	14
Figura 5 - Representação esquemática de um instrumento de HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) lâmpada de cátodo oco (opcional); (3) espelhos elipsoidais focalizadores; (4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada do monocromador; (6) espelhos parabóides; (7) prisma; (8) fenda intermediária e espelhos ajustáveis; (9) rede <i>Echelle</i> e (10) detector CCD. Adaptado de WELZ, <i>et al.</i> , 2005.	18
Figura 6 - A: suporte de quartzo; B: suporte de quartzo + disco de papel filtro + amostra.	34
Figura 7 - Perfis de distribuição do tamanho de partícula nas amostras de PFA (—), FEP (—) e PTFE-TFM (—), n = 5.	38
Figura 8 - Curva de perda de massa (●) com H ₂ (0,5 L min ⁻¹ de H ₂) e (●) sem H ₂ na etapa de pirólise. Condições: secagem, 120 °C (30 s); pirólise, 350 a 750 °C (50 s); rampa, 50 °C s ⁻¹ ; 2,0 L min ⁻¹ de Ar.	40

Figura 9 - Registros fotográficos das plataformas de grafite após a aplicação de diferentes temperaturas de pirólise (sem H ₂).	41
Figura 10 - Registros fotográficos das plataformas de grafite após a aplicação de diferentes temperaturas de pirólise (com H ₂).	42
Figura 11 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em 232,036 ± 0,2 nm. Condições: 7,512 mg de PFA, 800 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização. ...	44
Figura 12 - Curvas de pirólise para Fe e Ni utilizando PFA (○); PFA com 5 µg de Pd (◇); PFA com H ₂ (□); PFA com 5 µg de Pd + H ₂ (△); solução de referência (30 ng de Fe - A; 200 pg de Ni - B) com H ₂ (▲). Condições: 2300 °C de atomização e 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).	46
Figura 13 - Registro fotográfico do (A) atomizador durante a etapa de atomização e (B) da plataforma de grafite após a atomização. Condições: 700 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2300 °C de atomização.	47
Figura 14 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em 232,036 ± 0,2 nm. Condições: 9,151 mg de PFA, 700 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização. ...	48
Figura 15 - Efeito da massa de Pd na atomização de Fe (■) e Ni (□). Condições: 800 °C de pirólise e 2300 °C de atomização. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).	50
Figura 16 - Curvas de atomização para Fe e Ni utilizando PFA (○); PFA com 5 µg de Pd (◇); PFA com H ₂ (□); PFA com 5 µg de Pd + H ₂ (△); solução de referência (30 ng de Fe - curva A; 200 pg de Ni - curva B) com H ₂ (▲). Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).	53
Figura 17 - Sobreposição de sinais transientes utilizando 5,291 mg de PFA (—) e soluções de referência (—) com 15 ng de Fe (232,036 nm) e 200 pg de Ni (232,003 nm). Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.	55

Figura 18 - Curvas de calibração para soluções de referência aquosas de (A) Fe em 232,036 nm e (B) Ni em 232,003 nm, utilizando diferentes formas de avaliação do sinal: (■) CP ± 2; (▲) CP ± 1 e (●) CP. Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.....	57
Figura 19 - Efeito da massa de amostra na concentração de Fe e Ni. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 23 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.....	61
Figura 20 - Curvas de pirólise para Mg utilizando PFA (○); PFA + 5 µg de Pd (◇) e solução de referência (500 pg) (▲). Condições: 2000 °C de atomização e pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....	63
Figura 21 - Curvas de pirólise para Mg utilizando PFA com H ₂ (□) e solução de referência (1000 pg) (▲). Condições: 2000 °C de atomização e 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....	64
Figura 22 - Curvas de atomização para Mg utilizando PFA com H ₂ (□) e solução de referência (1000 pg) (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....	66
Figura 23 - Sobreposição de sinais transientes para o Mg em 202,582 nm utilizando 0,891 mg de PFA (—), solução de referência (300 pg) (—) e 1,133 mg de PFA + 200 pg de Mg (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização.	67
Figura 24 - Sobreposição de sinais transientes para Mg em 202,852 nm 0,466 mg de PFA (—), 4,891 mg de FEP (—) e 4,127 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização. .	68
Figura 25 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Mg em 202,582 ± 0,2 nm, utilizando 0,891 mg de PFA. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização.....	69

Figura 26 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Mg em 202,582 nm utilizando o modo de avaliação de sinal CP \pm 1. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ durante 100 s e 2000 °C de atomização.....	70
Figura 27 - Efeito da massa de amostra na concentração de Mg. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 47 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.....	72
Figura 28 - Curvas de pirólise para Mn utilizando PFA + 5 µg de Pd (○); PFA com H ₂ (□); PFA + H ₂ + 5 µg de Pd (◇); solução de referência (250 pg) + H ₂ (▲) e solução de referência (250 pg) + H ₂ + 5 µg de Pd (◆). Condições: 2200 °C de atomização e 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).	74
Figura 29 - Curvas de pirólise para o Mn utilizando PFA + H ₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H ₂ (▲). Condições: 2200 °C de atomização e 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....	76
Figura 30 - Curvas de atomização para o Mn utilizando PFA + H ₂ (□) e solução de referência com 100 pg de Mn + H ₂ (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).	77
Figura 31 - Sobreposição de sinais transientes para Mn em 279,4817 nm utilizando 3,741 mg de PFA (—) e solução de referência (100 pg) (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização. .	78
Figura 32 - Sobreposição de sinais transientes para Mn em 279,4817 nm para 3,432 mg de PFA (—), 1,899 mg de FEP (—) e 0,963 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização.	79
Figura 33 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha principal do Mn em 279,4817 \pm 0,2 nm, utilizando 3,741 mg de PFA + H ₂ . Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min ⁻¹ de H ₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização.....	80

Figura 34 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Mn em 279,4817 nm, utilizando o modo de avaliação de sinal (CP \pm 1). Condições: 900 °C de pirólise, 2100 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. ...81

Figura 35 - Efeito da massa de amostra na concentração de Mn. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 23 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medidas.84

Figura 36 - Curvas de pirólise para Cr utilizando PFA (○); PFA + 5 µg de Pd (◇) e solução de referência (250 pg) (▲). As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medidas (n=3). Condições: 2500 °C de atomização e pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).85

Figura 37 - Curvas de pirólise para Cr utilizando PFA + H₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H₂ (▲). Condições: 2500 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....86

Figura 38 - Curvas de atomização para Cr utilizando PFA com H₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H₂ (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).....87

Figura 39 - Sobreposição de sinais transientes para Cr em 357,8687 nm utilizando 1,560 mg de PFA (—) e solução de referência (500 pg) (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização. .88

Figura 40 - Sobreposição de sinais transientes para Cr em 357,8687 nm utilizando 2,151 mg de PFA (—), 0,561 mg de FEP (—) e 0,442 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização.....89

Figura 41 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha principal do Cr em 357,8687 \pm 0,2 nm, utilizando 2,449 mg de PFA + H₂. Condições: 900 °C de pirólise, 2500 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s.90

Figura 42 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Cr em 357,8687 nm, utilizando o modo de avaliação de sinal CP \pm 1. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização. .91

Figura 43 - Efeito da massa de amostra na concentração de Cr. Cada ponto (x) corresponde a uma medição individual (totalizando 27 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.....94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de ligação entre carbono e outros elementos.	7
Tabela 2 - Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Ni por ICP-MS e C por ICP OES.	28
Tabela 3 - Programa de temperatura para a determinação simultânea de Fe e Ni por SS-HR-CS GF AAS.	32
Tabela 4 - Programas de temperatura para a determinação de Cr, Mg e Mn por SS-HR-CS GF AAS.	32
Tabela 5 - Determinação do diâmetro de partícula das amostras de FEP, PFA e PTFE-TFM (n = 5).	39
Tabela 6 - Resultados para a determinação simultânea de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) e Ni (ng g^{-1}) em amostras de fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, n = 4).	58
Tabela 7 - Limites de detecção do método proposto e dos métodos de referência para a determinação de Fe e Ni.	59
Tabela 8 - Avaliação da massa de amostra para a determinação de Fe e Ni por SS-HR-CS GF AAS (n = 23).	60
Tabela 9 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para a determinação simultânea de Fe e Ni por HR-CS GF AAS.	62
Tabela 10 - Resultados para a determinação de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, n = 4).	71
Tabela 11 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Mg por SS-HR-CS GF AAS (n = 47).	73
Tabela 12 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para determinação de Mg por SS-HR-CS GF AAS.	73
Tabela 13 - Resultados para a determinação de Mn (ng g^{-1}) em fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, n = 4).	82

Tabela 14 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Mn por SS-HR-CS GF AAS (n = 23).	83
Tabela 15 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para determinação de Mn por SS-HR-CS GF AAS.	83
Tabela 16 - Resultados para a determinação de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, n = 4).	92
Tabela 17 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Cr por SS-HR-CS GF AAS (n = 27).....	93
Tabela 18 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para a determinação de Cr por SS-HR-CS-GF AAS.	93
Tabela 19 - Comparação do método proposto com outros descritos na literatura para determinação de elementos traço em fluoropolímeros.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *coupled charge device*
2. CS, fonte contínua, do inglês *continuum source*
3. CTFE, polietileno clorotrifluoroetileno, do inglês *poly(chlorotrifluoroethylene)*
4. DEMON, monocromador duplo *Echelle*, do inglês *duble-echelle monochromator*
5. ETFE, copolímero de etileno e tetrafluoroetileno, do inglês *copolymer of ethylene and tetrafluoroethylene*
6. FAAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
7. FEP, copolímero de etileno propileno fluorado, do inglês *fluorinated ethylene-propylene copolymer*
8. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*
9. HFP, hexafluoropropileno, do inglês *hexafluoropropylene*
10. HG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*
11. HR-CS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite, do inglês *high resolution-continuum source-graphite furnace atomic absorption spectrometry*
12. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
13. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

14. LS AAS, espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas, do inglês *line source atomic absorption spectrometry*
15. LS, fonte de linhas, do inglês *line source*
16. LSBC, método dos mínimos quadrados, do inglês *least square background correction*
17. LS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com fonte de linhas, do inglês *line source graphite furnace atomic absorption spectrometry*
18. MAD, decomposição assistida por micro-ondas, do inglês *microwave-assisted digestion*
19. MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*
20. NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
21. PE, polietileno, do inglês *polyethylene*
22. PEEK, poli(éter-éter) cetona, do inglês *polyetheretherketone*
23. PET, polietileno tereftalato, do inglês *polyethylene terephthalate*
24. PFA, copolímero de perfluoropropil vinil éter e tetrafluoroetileno, do inglês *copolymer of perfluoropropylvinylether and tetrafluoroethylene*
25. PP, polipropileno, do inglês *polypropylene*
26. PPVE, perfluoropropilviniléter, do inglês *perfluoropropylvinyleter*
27. PS, poliestireno, do inglês *polystyrene*
28. PTFE, politetrafluoroetileno, do inglês *polytetrafluoroethylene*
29. PU, poliuretano, do inglês *polyurethane*
30. PVC, policloreto de vinila, do inglês *poly(vinyl chloride)*
31. PVDF, fluoreto de polivinilideno, do inglês *poly(vinylidene fluoride)*

32. PVF, fluoreto de polivinila, do inglês *poly(vinyl fluoride)*
33. RCC, teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*
34. SEMI, Associação Internacional de Equipamentos e Materiais Semicondutores, do inglês *Semiconductor Equipment and Materials International*
35. SS, amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling*
36. SS-ETV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica e análise direta de amostras sólidas, do inglês *solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*
37. STPF, forno e plataforma com temperatura estabilizada, do inglês *stabilized temperature platform furnace*
38. TFE, tetrafluoroetileno, do inglês *tetrafluoroethylene*

RESUMO

Título: Determinação de elementos traço em fluoropolímeros por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite e análise direta de sólidos

Autor: Bruno Meira Soares

Orientador: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Neste trabalho é reportado o desenvolvimento de um método para a determinação simultânea de Fe e Ni, bem como a determinação de Cr, Mg e Mn em fluoropolímeros empregando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite e análise direta de sólidos. Para a determinação simultânea de Fe e Ni, foi monitorada a linha de ressonância principal do Ni em 232,003 nm e a linha secundária do Fe em 232,036 nm. O método proposto foi otimizado com a amostra de perfluoroalcoxi (PFA) e foi aplicado para amostras de etileno propileno fluorado (FEP) e politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM). As temperaturas de pirólise e atomização, assim como o uso de Pd e/ou H₂ (durante a pirólise) como modificador químico, foram criteriosamente avaliados. As temperaturas de pirólise e atomização selecionadas foram 800 e 2300 °C para Fe e Ni, 900 e 2500 °C para Cr e 900 e 2100 °C para Mg e Mn, respectivamente, utilizando 0,5 L min⁻¹ de H₂. As curvas de calibração foram feitas utilizando soluções de referência aquosas. Os limites de detecção foram de 221; 9,6; 9,1; 8,0 e 1,1 ng g⁻¹ para Fe, Ni, Cr, Mg e Mn, respectivamente. A concentração dos analitos nas amostras analisadas variaram de 3,53 a 21,1 µg g⁻¹ para Fe, de 36,9 a 163 ng g⁻¹ para Ni, de 0,306 a 2,11 µg g⁻¹ para Cr, de 0,065 a 0,35 µg g⁻¹ para Mg e de 26,5 a 104 ng g⁻¹ para Mn, com desvio padrão relativo inferior a 18%. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados com a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ambas após decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas. Adicionalmente, a exatidão para Cr e Mn, também foi avaliada pela comparação dos resultados com os obtidos por análise por ativação neutrônica e não houve diferença significativa entre os resultados.

ABSTRACT

Title: Determination of trace elements in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry

Author: Bruno Meira Soares

Advisor: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

This work reports the development of a method for the simultaneous determination of Fe and Ni and for the determination of Cr, Mg, and Mn in fluoropolymers by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with solid sampling. In order to carry out simultaneous measurements, both the main resonance line of Ni at 232.003 nm and the adjacent secondary line of Fe at 232.036 nm were monitored in the same spectral window. The proposed method was optimized with a sample of perfluoroalkoxy (PFA) and was applied to fluorinated ethylene propylene (FEP) and modified polytetrafluoroethylene (PTFE-TFM) samples. Pyrolysis and atomization temperatures, as well as the use of Pd and/or H₂ (during the pyrolysis) as chemical modifier, were carefully investigated. Compromise temperatures for pyrolysis and atomization were achieved at 800 and 2300 °C for Fe and Ni, 900 and 2500 °C for Cr, and 900 and 2100 °C for Mg and Mn, respectively, using 0.5 L min⁻¹ H₂ as chemical modifier. Calibration curves were performed using aqueous standards. Limits of detection were 221 and 9.6; 9.1; 8.0; and 1.1 ng g⁻¹ for Fe, Ni, Cr, Mg, and Mn, respectively. Analyte concentrations in all samples ranged from 3.53 to 21.1 µg g⁻¹ for Fe, from 36.9 to 163 ng g⁻¹ for Ni, from 0.306 to 2.11 µg g⁻¹ for Cr, from 0.065 to 0.328 µg g⁻¹ for Mg, and from 26.5 to 104 ng g⁻¹, with relative standard deviation lower than 18%. Accuracy was evaluated by results comparison with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry, both after sample digestion by microwave-induced combustion. In addition, the accuracy for Cr and Mn was also evaluated by results comparison with neutron activation analysis and no significant statistical difference was observed.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros têm ganhado destaque no campo da ciência dos materiais desde o início do século XX. Apesar de apresentarem propriedades químicas, físicas e mecânicas semelhantes, estes materiais compreendem desde líquidos de baixa viscosidade e borrachas elásticas até sólidos rígidos, os quais estão inseridos em uma diversidade de aplicações industriais e tecnológicas (FELDMAN, 1989). Polímeros como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET) e poliuretano (PU) têm sido produzidos em grande escala, pois destacam-se pelo seu baixo custo e grande facilidade de processamento. Dentre suas diversas aplicações, seu uso em embalagens de alimentos, brinquedos, materiais hospitalares, gabinetes de televisores e rádios, tubulações e garrafas para armazenamento de bebidas são alguns dos principais exemplos (DAVIS, 2004). Entretanto, estes polímeros não são adequados para aplicações que requerem materiais capazes de suportar altas temperaturas, baixa reatividade, altos níveis de pureza, dentre outras propriedades.

Neste contexto, a partir da década de 1950, alguns polímeros fluorados começaram a ser produzidos com a descoberta do politetrafluoretileno (PTFE), contribuindo para o grande crescimento na produção de fluoropolímeros nas últimas duas décadas. Dentre as principais características, citam-se as elevadas temperaturas de fusão, baixos coeficientes de atrito, excelentes constantes dielétricas e a alta resistência a solventes orgânicos e reagentes agressivos, as quais tornam estes materiais interessantes para aplicações nas indústrias química, automotiva, elétrica, eletrônica, de comunicação, entre outras (DROBNY, 2009). Além disso, os fluoropolímeros representam uma classe de materiais de alta pureza, o que tem permitido seu amplo emprego na indústria de semicondutores e de instrumentação analítica, necessitando um rigoroso monitoramento dos níveis de impurezas (MOODY, *et al.*, 1988). Entretanto, devido às características mencionadas, a determinação de elementos em baixa concentração em fluoropolímeros pode ser considerado um desafio analítico.

As principais técnicas analíticas disponíveis para a determinação de metais requerem que as amostras sejam introduzidas nos equipamentos na forma de solução, a fim de minimizar interferências, facilitar os procedimentos de calibração e aumentar o tempo de vida útil do instrumento. Desta forma, é indispensável uma etapa prévia de preparo da amostra, fato que muitas vezes dificulta o desenvolvimento do método. Este problema é mais pronunciado para amostras de difícil decomposição, como os fluoropolímeros, pois os mesmos suportam altas temperaturas e são inertes ao ataque de ácidos concentrados. Dentre os principais métodos de decomposição de amostras orgânicas disponíveis atualmente, a decomposição assistida por micro-ondas (MAD) tem sido aplicada para a decomposição de PE, PP, PS, PET, poli(éter-éter) cetona (PEEK) e Nylon 6,6 para a subsequente determinação de As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (PEREIRA, *et al.*, 2011). Entretanto, a MAD apresenta limitações para a digestão de alguns polímeros, principalmente os fluoropolímeros (RAPTIS, *et al.*, 1983).

A alta estabilidade dos fluoropolímeros demanda métodos capazes de atingir temperaturas superiores às alcançadas em sistemas de decomposição por via úmida (raramente superiores a 320 °C), mesmo em sistema fechado. Devido a esta dificuldade, poucos trabalhos têm sido reportados na literatura para a análise de fluoropolímeros visando a posterior determinação de impurezas metálicas. Dentre os principais métodos para a decomposição de fluoropolímeros, destacam-se aqueles baseados na combustão das amostras, como a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) (FLORES, *et al.*, 2013). No entanto, mesmo técnicas de elevada sensibilidade como ICP-MS e ICP OES, quando utilizadas em combinação com métodos de preparo de amostra eficientes, podem fornecer limites de detecção (LODs) inadequados para os baixos níveis de impurezas metálicas contidas nos fluoropolímeros. Neste contexto, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS GF AAS) e a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS-GF AAS), ambas empregadas em conjunto com a amostragem de sólidos (SS), apresentam inúmeras vantagens frente às técnicas supracitadas, incluindo os baixos LODs (da ordem de ng g^{-1}) para a determinação de impurezas metálicas em fluoropolímeros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método simples, com procedimentos pouco morosos e com sensibilidade adequada para a determinação de elementos traço em fluoropolímeros empregando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização em forno de grafite e análise direta de sólidos (SS-HR-CS GF AAS).

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a viabilidade de determinação de Cr, Fe, Mg, Mn e Ni em fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS.
- Caracterizar as amostras quanto à distribuição do seu diâmetro de partícula.
- Avaliar o comportamento térmico das amostras, construindo curvas de perda de massa durante a pirólise.
- Avaliar a possibilidade de determinação simultânea de dois ou mais elementos.
- Otimizar programas de temperatura adequados para as determinações por SS-HR-CS GF AAS.
- Investigar o uso de modificadores químicos a fim de eliminar interferências por volatilização dos analitos, por exemplo, na forma de fluoretos.
- Avaliar a possibilidade de calibração utilizando soluções de referência aquosas.
- Determinar parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos.
- Fazer a comparação dos resultados com os obtidos por ICP-MS e ICP OES, ambos submetidos a MIC e análise por ativação neutrônica (NAA).
- Avaliar a influência da massa de amostra nas medições por SS-HR-CS GF AAS.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão está dividida em três partes principais. Inicialmente, serão abordadas as características dos fluoropolímeros, incluindo um breve histórico, propriedades e aplicações. Em seguida, será apresentada uma revisão a respeito dos métodos existentes na literatura para a determinação de elementos traço em fluoropolímeros. Por fim, serão descritos os principais aspectos teóricos da técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), incluindo um breve histórico, instrumentação, possibilidade de determinação simultânea e a combinação com a amostragem de sólidos.

3.1 Fluoropolímeros

3.1.1 Histórico

Os fluoropolímeros representam um grupo especial dentre os materiais poliméricos, pois são caracterizados pela presença de fortes ligações entre átomos de carbono e flúor, o que os diferencia dos demais polímeros, conferindo-os propriedades únicas. A química dos fluoropolímeros teve seu início a partir da década de 30, na indústria de refrigeração, quando novos compostos com poder refrigerante começaram a ser desenvolvidos, buscando características como baixa reatividade e toxicidade e maiores temperaturas de ebulição. Tais características foram satisfeitas com o desenvolvimento de compostos constituídos de átomos de carbono, flúor e cloro, os quais, posteriormente, tornaram-se comercialmente conhecidos como Freon® (DROBNY, 2009).

O primeiro fluoropolímero de importância industrial foi o politetrafluoroetileno (PTFE), sintetizado pela primeira vez por Roy Plunkett, em 1938, em pesquisas desenvolvidas pela empresa E. I. duPont de Nemours & Co. O PTFE foi descoberto acidentalmente por Plunkett ao estudar o uso do monômero tetrafluoroetileno (TFE) em uma nova rota sintética para a produção de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano. O resultado foi o desenvolvimento de um material insolúvel em ácidos, bases e solventes orgânicos, além de altamente resistente à temperatura. A descoberta despertou o interesse do governo norte-americano durante o Projeto Manhattan, pois devido à resistência à corrosão, o PTFE passou a ser utilizado na produção de embalagens, juntas e revestimentos para o manuseio do hexafluoreto de urânio. A tecnologia de produção do PTFE foi mantida em segredo até o final da Segunda Guerra Mundial (MCKEEN, 2016). Roy Plunkett conseguiu patentear o produto somente em 1941 (PLUNKETT, 1941). No entanto, o PTFE passou a ser comercializado pela empresa duPont somente a partir de 1950, com o nome de Teflon®. Desde então, inúmeros fluoropolímeros derivados do PTFE têm sido desenvolvidos, principalmente durante as duas últimas décadas. Na Figura 1, estão mostradas as estruturas de alguns dos principais fluoropolímeros comerciais.

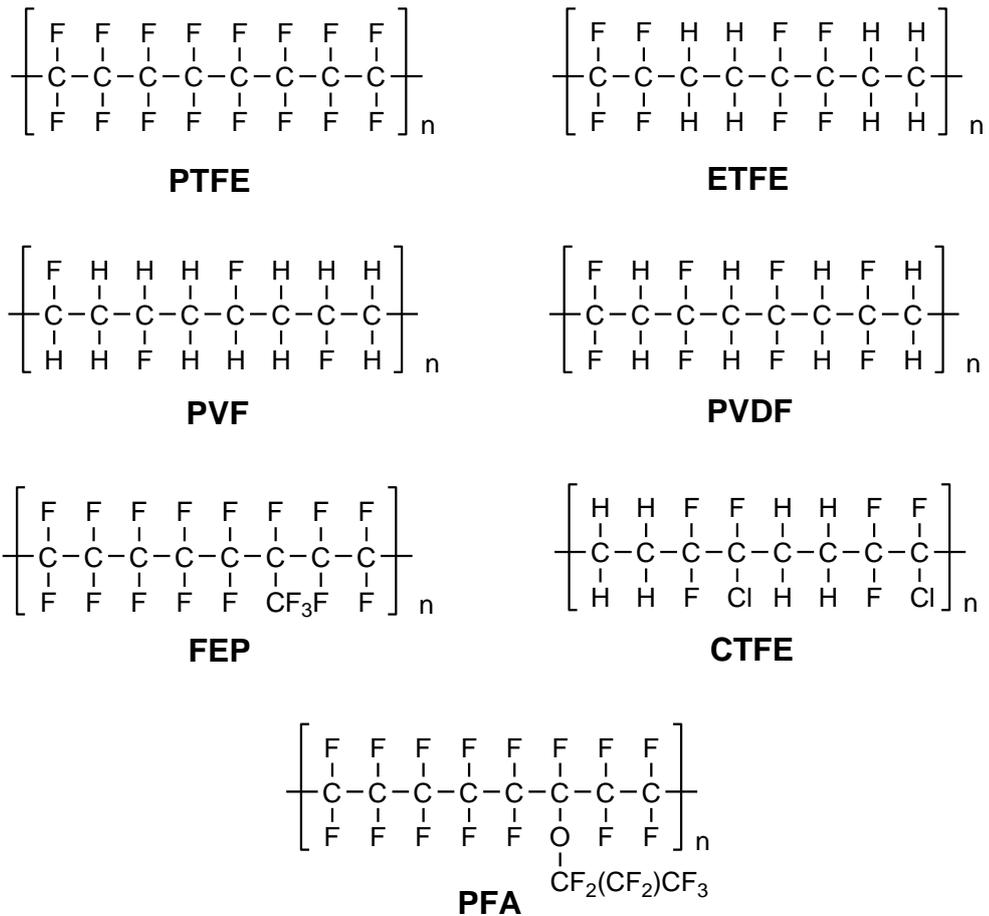


Figura 1 - Estruturas dos principais fluoropolímeros comerciais. ETFE: copolímero de etileno tetrafluoroetileno; PVF: fluoreto de polivinila; PVDF: fluoreto de polivinilideno; FEP: copolímero de etileno propileno fluorado; CTFE: etileno clorotrifluoroetileno; PFA: perfluoroalcoxi.

3.1.2 Propriedades

Dentre as propriedades que tornam os fluoropolímeros interessantes do ponto de vista industrial, a elevada resistência química e estabilidade térmica podem ser citadas como as principais. Tais propriedades têm sido amplamente utilizadas em aplicações nas quais os polímeros a base de hidrocarbonetos não são eficientes, como em diversos processos químicos, poços de petróleo, motores de automóveis, reatores nucleares, aplicações espaciais, dentre outras. Por outro lado, os fluoropolímeros também possuem limitações, como relativa permeabilidade,

limitações nas propriedades mecânicas e custo elevado (SCHIERS, 1997). A grande estabilidade dos fluoropolímeros está relacionada com as fortes ligações entre átomos de carbono e flúor, além da blindagem exercida pelos átomos de flúor às cadeias carbônicas saturadas do polímero (DROBANY, 2009). Na Tabela 1, estão mostradas as energias de ligação comumente encontradas em compostos contendo carbono.

Tabela 1 - Energia de ligação entre carbono e outros elementos.

Ligação	Energia de ligação (kcal mol ⁻¹)
C-F	116
C-H	99
C-O	84
C-C	83
C-Cl	78
C-Br	66
C-I	57

Fonte: (SCHIERS, 1997)

Além das propriedades descritas anteriormente, como a excelente resistência química e térmica, os fluoropolímeros também apresentam uma forte resistência à radiação ultravioleta (UV). Tais propriedades podem ser explicadas pelo fato das ligações C-F (116 kcal mol⁻¹) e C-C (83 kcal mol⁻¹) estarem entre as mais fortes dentre as ligações tipicamente presentes em compostos orgânicos (DROBANY, 2009). As propriedades básicas do PTFE estão diretamente relacionadas com a força destas duas ligações. Através da estrutura tridimensional do PTFE (Figura 2), é possível visualizar a sua conformação em hélice, com um formato cilíndrico, onde a cadeia carbônica é circundada por átomos de flúor. A repulsão mútua entre os átomos de flúor inibe a curvatura da cadeia carbônica, o que caracteriza a rigidez do material. A estabilidade e inércia química também estão relacionadas com a blindagem exercida pelos átomos de flúor externos à cadeia carbônica. Além disso,

esta proteção confere uma baixa energia de superfície ao polímero, resultando em baixos coeficientes de fricção e propriedades antiaderentes (DROBANY, 2009).

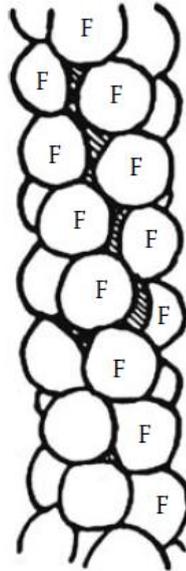


Figura 2 - Representação esquemática da conformação em hélice do PTFE. Adaptado de WALL, 1971.

O PTFE é classificado como um homopolímero, ou seja, um polímero formado a partir de um monômero simples, o TFE. Geralmente, polímeros produzidos a partir de dois monômeros distintos são classificados como copolímeros. O copolímero de etileno propileno fluorado (FEP) é um copolímero de PTFE modificado, constituído pelos monômeros TFE e, aproximadamente, 5% de hexafluoropileno (HFP). O HFP consiste em TFE com um grupamento (-CF₃) substituindo um átomo de flúor (Figura 1). Tal modificação na composição monomérica do PTFE reduz a temperatura de fusão de 340 °C (PTFE) para 274 °C (FEP). No entanto, é importante enfatizar que a temperatura de fusão está relacionada com a quantidade de grupos HFP adicionados à estrutura do PTFE modificado. As resinas de PFA são copolímeros de TFE e perfluoropropilviniléter (PPVE), geralmente adicionados em quantidades que podem variar de 3 a 15%. Similarmente ao FEP, o PPVE possui um grupamento (-O-CH₃-CH₃-CH₃) adicionado ao TFE substituindo um átomo de flúor (Figura 1). O PFA

pode ser encontrado na literatura como resinas de perfluoroalcoxi ou com a nomenclatura de copolímero de perfluoropropilviniléter e politetrafluoroetileno. A temperatura de fusão do PFA, com 10,3% de PPVE, é de 280 °C. Outro copolímero de TFE é o PTFE-TFM, o qual possui menos de 0,1% de PPVE. Na comparação com FEP e PFA, o PTFE-TFM possui maiores temperaturas de fusão (330 °C), além de ser mais rígido, com propriedades semelhantes ao PTFE puro. Em geral, mesmo com as modificações, algumas propriedades como resistência química, baixos coeficientes de fricção e bom isolamento elétrico do PTFE são preservadas nos materiais modificados (DROBNY, 2009, MASTCO, 2016, MCKEEN, 2016). Por outro lado, a principal desvantagem do FEP, quando comparado ao PTFE, é a menor estabilidade térmica, resultando em uma menor temperatura máxima de uso (200 °C). O PFA apresenta temperatura máxima de uso contínuo semelhante ao PTFE (260 °C) (EBNESAJJAD, 2015).

O ETFE é um copolímero de TFE e etileno (Figura 1), o qual possui maior resistência à tração do que PTFE, FEP e PFA, devido à sua configuração planar em *zigzag* da molécula. O PVDF compreende grupos alternados de $(-CH_2)$ e $(-CF_2)$ (Figura 1), o que confere a maior flexão dentre os fluoropolímeros. Além disso, os grupamentos alternados criam um dipolo que torna o polímero solúvel em solventes altamente polares como, dimetilformamida, tetrahydrofurano, acetona e ésteres. Outras consequências desta modificação são a elevada constante dielétrica e o comportamento piezoelétrico do material (DROBNY, 2009).

3.1.3 Aplicações

Como descrito anteriormente, os fluoropolímeros possuem diversas aplicações, principalmente devido sua inércia e resistência química, estabilidade térmica e seus elevados níveis de pureza requeridos. Na indústria de processos químicos, os fluoropolímeros têm sido amplamente utilizados em aplicações que requerem o uso de temperaturas elevadas durante o processo e o transporte ou armazenamento de fluidos agressivos em substituição aos materiais metálicos, a fim de evitar a corrosão e a contaminação do produto. Além disso, a inércia química dos fluoropolímeros permite que a vida útil dos equipamentos seja estendida

consideravelmente em comparação com outros materiais. Dentre as principais aplicações dos fluoropolímeros em processos químicos podem ser citadas coberturas e revestimentos de tubulações, juntas, reservatórios, trocadores de calor, autoclaves e acessórios em geral. Embora sua resistência mecânica não seja adequada para a maioria das aplicações industriais, o polímero é comumente utilizado em conjunto com aço carbono ou fibra de vidro (EBNESAJJAD, 2015).

A capacidade dos fluoropolímeros suportarem temperaturas que variam de condições criogênicas até temperaturas de aproximadamente 260 °C, aliado à sua excelente conformabilidade, permitem seu uso na vedação de tubulações tanto no setor industrial quanto em uso doméstico (com as populares fitas veda-rosca). As propriedades do PTFE também possibilitam aplicações em revestimentos de utensílios domésticos, tornando-o adequado para o contato com alimentos, além dos baixos coeficientes de fricção que conferem propriedades antiaderentes ao material. Além das mencionadas anteriormente, são inúmeras as aplicações envolvendo o uso de fluoropolímeros, incluindo a indústria automotiva e aeroespacial, dispositivos utilizados na medicina, arquitetura, entre outras (DROBNY, 2009). No entanto, é na indústria de materiais semicondutores que os fluoropolímeros têm ganhado ampla aplicação nas últimas décadas, ao serem utilizados juntamente com lâminas de silício. Os processos utilizados na produção de semicondutores não toleram a presença de contaminantes, principalmente impurezas metálicas, pois podem levar à diminuição do rendimento na produção destes materiais. Desta forma, características como pureza e resistência química são atributos importantes na fabricação de semicondutores (EBNESAJJAD, 2015).

Outra área que tem utilizado as propriedades peculiares dos fluoropolímeros é a área da instrumentação analítica. Com o advento da instrumentação, métodos analíticos capazes de detectar concentrações cada vez mais baixas (de até ng g^{-1}) têm sido amplamente desenvolvidos, demandando o emprego de materiais com elevados níveis de pureza, a fim de evitar problemas associados à contaminação, assim como materiais com baixos coeficientes de fricção, com o objetivo de minimizar efeitos de memória durante a análise e/ou preparo de amostras. Dentre as principais aplicações, pode ser citado o seu uso em sistemas de decomposição de amostras com aquecimento por radiação micro-ondas, os quais requerem materiais altamente puros, com boa conformabilidade e estabilidade térmica, a fim de suportar

pressões e temperaturas de até 199 atm e 300 °C, respectivamente. Como exemplo, pode-se citar os frascos de PTFE comumente utilizados em aplicações que demandam o uso de HF, em substituição ao quartzo para o preparo de amostras com alto teor de silicatos.

Em geral, a contaminação dos fluoropolímeros pode ser originada de três principais fontes: *i*) impurezas intrínsecas do material, com origem na fabricação da resina; *ii*) impurezas derivadas do processamento da resina; *iii*) impurezas adsorvidas na superfície da resina ao longo do tempo (MOODY, *et al.*, 1988). Dentre as fontes de contaminação descritas, as impurezas derivadas do processamento da resina, incluem a contaminação a partir de equipamentos metálicos utilizados no processo. O HFP, comonômero do FEP, pode ser produzido a partir da reação entre o 2,3-dicloro-1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano com H₂. Esta reação geralmente é feita em reatores a base de Ti, Fe, Ni ou ligas constituídas por estes metais, em temperaturas que podem variar de 350 a 600 °C. Outra fonte de contaminação oriunda do processamento são os moldes utilizados durante a compressão dos fluoropolímeros para fabricação das peças, geralmente constituídos de aço a base de Ni e Cr (DROBNY, 2009, EBNESAJJAD, 2015). Entretanto, poucos métodos analíticos têm sido reportados na literatura para a determinação de impurezas metálicas em fluoropolímeros.

3.2 Determinação de elementos traço em fluoropolímeros

A Associação Internacional de Equipamentos e Materiais Semicondutores (SEMI) têm estabelecido diretrizes para o controle de impurezas metálicas em diferentes materiais poliméricos, incluindo os fluoropolímeros PTFE, PVDF e PFA. No protocolo SEMI F48-0600, é recomendado que a determinação de elementos traço seja feita, preferencialmente, por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Ambas as técnicas requerem uma etapa prévia de preparo das amostras e o protocolo recomenda a decomposição por via seca ou por

MAD (SEMI, 2009). Na decomposição por via seca, as amostras são decompostas em cadinhos de platina em fornos tipo mufla. Entretanto, o uso de altas temperaturas em sistema aberto fornece baixas recuperações, principalmente para elementos voláteis, além da possibilidade de formação *in situ* de espécies na forma de halogenetos (TAKENAKA, *et al.*, 1996). A MAD não é eficiente para a decomposição de alguns polímeros, principalmente os fluorados, devido às características já descritas (RAPTIS, *et al.*, 1983). Neste contexto, poucos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação de elementos traço em fluoropolímeros, principalmente devido à resistência ao ataque com ácidos, bases ou solventes orgânicos, além de sua estabilidade térmica.

Como alternativa à decomposição de fluoropolímeros, têm sido desenvolvidos métodos de preparo baseados na combustão das amostras, promovendo uma eficiente decomposição. Na Figura 3, está mostrado um sistema de combustão de fluoropolímeros para posterior determinação de Ca, Cu, Fe, K e Na por GF AAS (TAKENAKA, *et al.*, 1996). Neste sistema, a amostra de PTFE é colocada em uma barqueta de quartzo e inserida em um tubo (pré-aquecido a 600 °C), também constituído de quartzo, o qual encontra-se posicionado no interior de um forno com aquecimento eletrotérmico. A amostra (~200 mg) é submetida a um aquecimento isotérmico a 600 °C durante 30 min. Para auxiliar na combustão e transporte dos analitos, a amostra também é submetida a um fluxo de ar, onde os analitos são carregados na forma de fluoretos até uma solução absorvedora de NaOH 0,05%. Apesar da eficiência para a decomposição de PTFE, o sistema possui peças constituídas de quartzo, o qual pode ser atacado pelo HF gerado na decomposição do PTFE. Obviamente, o ataque aumenta a porosidade da superfície do quartzo, resultando na possibilidade de contaminação e efeitos de memória, além de reduzir a vida útil do sistema. Adicionalmente, este método não apresenta uma boa frequência analítica, com tempo de 30 min para cada replicata.

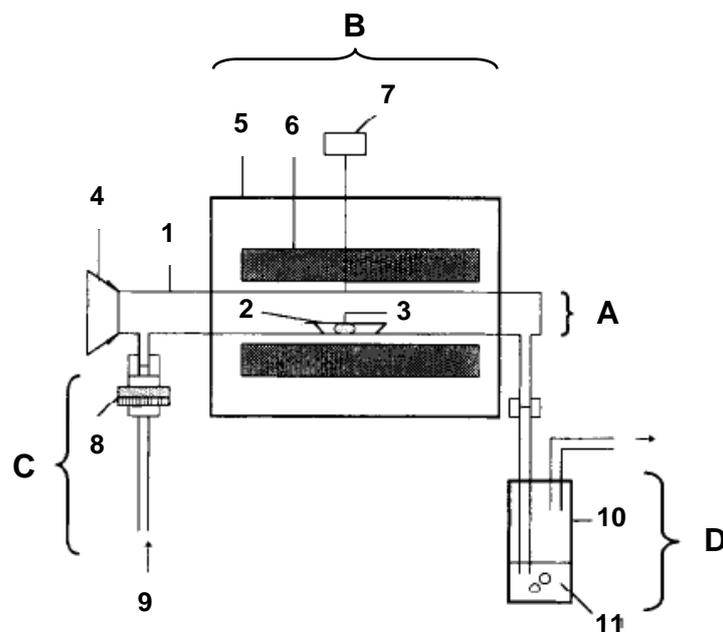


Figura 3 - Representação esquemática de um sistema para combustão de fluoropolímeros. (A) sistema de combustão: (1) tubo de quartzo; (2) barqueta de quartzo; (3) amostra de PTFE; (4) tampa de PVC. (B) sistema de aquecimento: (5) forno; (7) medidor de temperatura. (C) sistema de filtração: (8) filtro; (9) gás carreador e auxiliar de combustão (ar). (D) sistema de absorção: (10) frasco de absorção; (11) solução absorvedora (NaOH 0,05%). Adaptado de TAKENAKA, *et al.*, 1996.

A decomposição de amostras de PTFE empregando plasma de oxigênio também tem sido reportada na literatura para a posterior determinação de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn por GF AAS, por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) (RAPTIS, *et al.*, 1983). Neste método, a decomposição foi feita em recipientes de quartzo, onde a mostra (~1 g) foi decomposta na presença de um plasma de oxigênio de altas frequência (27,12 MHz), com posterior condensação dos gases. Apesar da eficiência de decomposição do PTFE, o método possui desvantagens como tempo de decomposição de cerca de 3 h e a necessidade de instrumentação específica, incluindo recipientes de quartzo, passíveis de serem atacados pela formação de HF.

Recentemente, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi proposta para a decomposição de PTFE, PTFE-TFM e FEP para posterior determinação de Ag,

Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn e Ni por ICP-MS e ICP OES (FLORES, *et al.*, 2013). Em geral, a MIC é um método de preparo de amostras adequado para a decomposição de amostras orgânicas visando à determinação de metais (MACIEL, *et al.*, 2014), incluindo amostras de difícil decomposição como grafite flexível de alta pureza (ENDERS, *et al.*, 2016) e piche (PEREIRA, *et al.*, 2016). Na Figura 4, está mostrada uma representação do frasco de decomposição e do suporte utilizado na MIC. Inicialmente, a amostra é prensada na forma de comprimidos e depositada sobre discos de papel filtro posicionados sobre um suporte de quartzo (Figura 4). Em seguida, os frascos são pressurizados com oxigênio e a ignição ocorre com auxílio de um iniciador de combustão (geralmente NH_4NO_3) e da radiação micro-ondas. Por fim, os gases provenientes da combustão são absorvidos em uma solução adequada e, se necessário, pode ser aplicada uma etapa de refluxo para garantir a recuperação quantitativa dos analitos (FLORES, *et al.*, 2007).

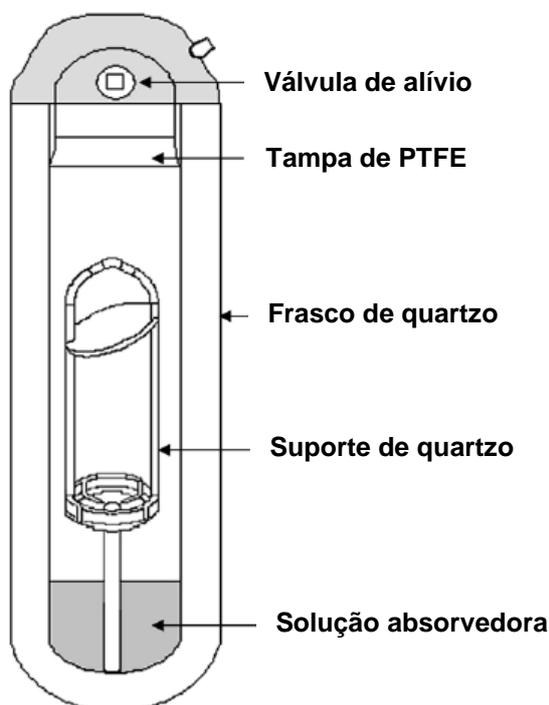


Figura 4 - Frasco de decomposição e suporte de quartzo utilizados na MIC. Adaptado de FLORES, *et al.* 2007.

A MIC apresenta importantes vantagens em comparação com métodos de decomposição por via úmida convencionais (como a MAD), principalmente com relação à eficiência de decomposição de fluoropolímeros, o que está diretamente relacionado com as altas temperaturas (de até 1500 °C) atingidas durante a combustão. Digeridos com baixos teores de carbono residual (RCC) (geralmente inferiores a 1%) podem ser obtidos com este método, característica que o torna compatível com técnicas como ICP-MS. Entretanto, o sistema também utiliza materiais constituídos de quartzo, que podem ser atacados pela geração *in situ* de HF, o que representa uma desvantagem com relação à possibilidade de contaminação e efeitos de memória. Adicionalmente, considerando que os fluoropolímeros são materiais de elevada pureza, mesmo técnicas de alta sensibilidade (por exemplo, ICP-MS) podem apresentar limitações com relação ao limite de detecção (LOD) necessário para a análise dos digeridos obtidos por MIC (RODRIGUES, *et al.*, 2014).

Neste contexto, métodos que dispensam uma etapa de decomposição prévia, como os que utilizam a amostragem de sólidos, são uma interessante alternativa para a análise de fluoropolímeros. Recentemente, um método empregando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica e amostragem de sólidos (SS-ETV-ICP-MS) foi desenvolvido para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Pb e Zn em ácido perfluorosulfônico e copolímero de TFE (RESANO, *et al.*, 2006). O método é adequado para a análise de amostras de difícil decomposição, como os fluoropolímeros. Entretanto, a técnica de SS-ETV-ICP-MS requer uma seleção criteriosa dos isótopos monitorados, o uso de $^{105}\text{Pd}^+$ como padrão interno, além de não ser uma técnica comumente disponível na maioria dos laboratórios. Dentre os elementos passíveis de interferências espectrais em SS-ETV-ICP-MS utilizando quadrupolo como separador de massa, Cr, Fe e Mg são os casos mais críticos (BELARRA, *et al.*, 2002).

As técnicas de espectrometria atômica combinadas com a SS apresentam uma série de vantagens na comparação com os métodos que requerem uma etapa prévia de preparo de amostra, como menores riscos de contaminação e perda dos analitos, menores LODs (evita a diluição da amostra), alta frequência analítica, não requer o uso de reagentes corrosivos e perigosos, além da utilização de pequena massa de amostra (entre 0,1 e 20 mg) (BELARRA, *et al.*, 2002, RESANO, *et al.*,

2014). Na comparação com a SS-ETV-ICP-MS, a técnica de espectrometria de absorção atômica com amostragem de sólidos (SS-GF AAS) possui um custo de aquisição e operação relativamente inferior, além de ser menos susceptível a interferências espectrais. Por outro lado, a capacidade multielementar da técnica de ICP-MS é uma importante vantagem na comparação com as técnicas de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com fonte de linhas (LS-GF AAS) (BELARRA, *et al.*, 2002). Entretanto, a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (HR-CS GF AAS), tem possibilitado o monitoramento simultâneo de duas ou mais linhas atômicas, permitindo determinação multielementar (WELZ, *et al.*, 2014).

A análise de materiais poliméricos por LS-GF AAS (RESANO, *et al.*, 2008, RODRIGUES, *et al.*, 2014) e HR-CS GF AAS (DUARTE, *et al.*, 2013, FLÓREZe RESANO, 2013, NAKADI, *et al.*, 2016, RESANOe FLÓREZ, 2012), ambas empregadas em combinação com a SS, tem sido comumente reportada para a determinação de metais e/ou não metais em diferentes tipos de polímeros. Entretanto, apesar das diversas vantagens, a determinação de elementos traço em fluoropolímeros por técnicas de espectrometria atômica tem sido pouco explorada.

3.3 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

3.3.1 Histórico

Embora os instrumentos de HR-CS AAS disponíveis comercialmente tenham sido desenvolvidos efetivamente a partir da segunda metade da década de 1990, os estudos sobre espectrometria de absorção atômica utilizando uma fonte contínua (CS) de radiação tiveram seu início na metade do século XIX. Desde então, inúmeras tentativas foram feitas com o objetivo de obter um espectro de absorção atômica a partir de uma fonte contínua de radiação, capaz de monitorar, pelo menos, uma parte do espectro compreendendo uma linha de absorção e suas vizinhanças (BECKER-ROSS, *et al.*, 2006). Entretanto, até a primeira metade do século XX, as análises espectrométricas foram voltadas exclusivamente às medições de emissão.

Em 1952, Alan Walsh, um químico australiano com vasta experiência em espectroscopia molecular, começou a questionar o fato de se fazer uso da absorção de radiação, enquanto a espectrometria atômica era medida em emissão. Walsh passou a considerar que os espectros de absorção atômica não deveriam ser negligenciados e experiências mostravam que os mesmos possuíam inúmeras vantagens frente aos espectros de emissão. Dentre elas, a minimização de interferências por excitação e por autoabsorção (WELZ e SPERLING, 1999). Ao investir no desenvolvimento da técnica de AAS, Walsh percebeu a necessidade do uso de espectrômetros com resolução de aproximadamente 2 pm para utilizar fontes contínuas de emissão de radiação, o que seria impossível considerando a resolução dos espectrômetros da época. Desta forma, Walsh concluiu que seria necessário o desenvolvimento de fontes de radiação com linhas de emissão bastante estreitas, com monocromadores capazes de isolar a linha analítica das demais, o que dispensaria o uso de monocromadores de alta resolução (WELZ, *et al.*, 2014). A partir disso, passaram a ser desenvolvidas fontes de emissão de linhas, com destaque para as lâmpadas de cátodo oco, as quais têm sido utilizadas até hoje na técnica de AAS com fonte de linhas, a qual se tornou amplamente difundida a partir dos princípios de Walsh, principalmente por sua simplicidade e reprodutibilidade (BECKER-ROSS, *et al.*, 2006).

Embora a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) seja uma das mais importantes técnicas analíticas desenvolvidas nos últimos anos no campo da análise elementar, a limitação com relação à informação obtida na vizinhança da linha analítica teve de ser compensada com o desenvolvimento de técnicas de correção de fundo, o que aumentou a complexidade da instrumentação (BECKER-ROSS, *et al.*, 2006). As técnicas de correção de fundo com lâmpada de deutério (D₂) e por efeito *Zeeman* têm sido amplamente utilizadas em LS AAS. Entretanto, ambas possuem limitações com relação à falta de informação sobre a natureza do sinal de fundo. Ambos os sistemas permitem a correção de fundo contínuo, mas possuem problemas com a correção de fundo estruturado originado por espectros de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina, principalmente a correção com lâmpada de D₂. A correção por efeito *Zeeman* atualmente permite a correção de fundo estruturado. No entanto, como pré-requisito, o sinal de fundo não pode ser influenciado pelo campo magnético, como é o caso da molécula de PO.

Por outro lado, a técnica de HR-CS AAS possui um sistema de detecção capaz de monitorar a absorvância em função do tempo e do comprimento de onda, onde o espectro e a natureza do fundo são perfeitamente visíveis, permitindo avaliar a forma de correção adequada (WELZ, *et al.*, 2005).

3.3.2 Instrumentação

O primeiro instrumento de HR-CS AAS, nos moldes dos espectrômetros atuais, foi desenvolvido em 1996, com um novo conceito através do uso de uma lâmpada de arco curto de xenônio como fonte contínua de radiação (BECKER-ROSS, *et al.*, 1996, HEITMANN, *et al.*, 1996), como mostrado na Figura 5.

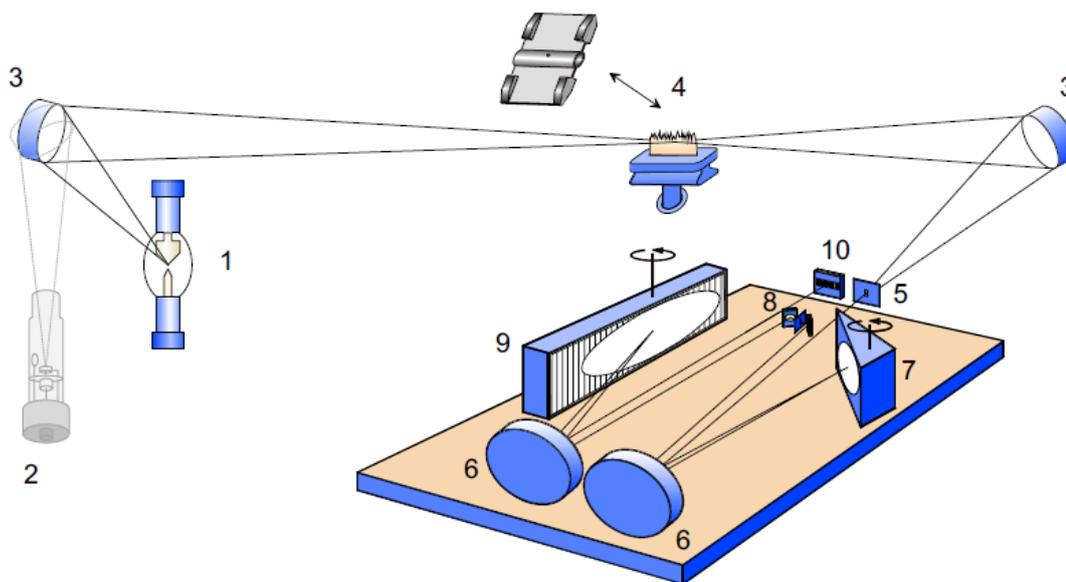


Figura 5 - Representação esquemática de um instrumento de HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) lâmpada de cátodo oco (opcional); (3) espelhos elipsoidais focalizadores; (4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada do monocromador; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma; (8) fenda intermediária e espelhos ajustáveis; (9) rede *Echelle* e (10) detector CCD. Adaptado de WELZ, *et al.*, 2005.

A fonte contínua de radiação, representada por uma lâmpada de arco curto de Xe, foi projetada para fornecer elevada potência radiante, especialmente na região UV (região de maior energia). A lâmpada opera no modo *hot-spot*, caracterizado pela formação de um plasma pontual de pequenas dimensões (diâmetro inferior a 0,2 mm) próximo à superfície do cátodo. A lâmpada possui uma distância tipicamente inferior a 1 mm entre os eletrodos e pressões de 17 atm de Xe (em temperatura ambiente) no interior do bulbo. Durante a operação da lâmpada, as pressões podem aumentar em um fator de 3 a 4 vezes e a temperatura do plasma é de aproximadamente 10000 K. A potência nominal da lâmpada é de 300 W (tipicamente 20 V e 15 A). Em frente à lâmpada, há um espelho elipsoidal (Figura 5) controlado por um dispositivo piezoelétrico que regula o posicionamento do feixe de radiação para que o mesmo incida no centro do atomizador. No que diz respeito à intensidade de emissão, a lâmpada de arco curto de Xe excede de 1 a 3 ordens de grandeza à da lâmpada de cátodo oco, fornecendo uma melhor razão sinal/ruído (WELZ, *et al.*, 2005).

O monocromador de alta resolução (*double-echelle monochromator*, DEMON) é constituído por um prisma para pré-seleção de ordens espectrais seguido de uma fenda intermediária ajustável e uma rede *Echelle*, na qual a radiação é finamente dispersa em um ângulo de 76°. Ambos os componentes, prisma e rede *Echelle*, fazem parte de um arranjo altamente compacto em uma montagem *Littrow*, com dois espelhos parabólicos posicionados entre os dois componentes. O arranjo do monocromador permite obter uma resolução de 1,5 pm por pixel (WELZ, *et al.*, 2005).

Após passar pelo monocromador, a radiação incide no detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). O detector possui 512 pixels com dimensões individuais de 24 x 24 μm . Cada pixel possui um multiplicador individual, o que permite que o instrumento opere com 512 detectores independentes, dos quais 200 pixels são usualmente utilizados para propósitos analíticos, sendo que a linha atômica compreende um intervalo que pode variar entre 5 e 10 pixels (WELZ, *et al.*, 2005). O detector de arranjo CCD adiciona o comprimento de onda como uma nova dimensão para as medidas de absorvância, possibilitando a obtenção de um espectro de absorção 3D resolvido temporalmente (absorvância x comprimento de onda x tempo). Embora os instrumentos de HR-CS

AAS dificilmente sejam afetados por interferências espectrais oriundas de linhas atômicas devido à alta resolução dos espectrômetros, são comumente observadas interferências a partir de absorção molecular (moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina). Neste contexto, o monitoramento da vizinhança da linha analítica através dos espectros 3D permite identificar tais interferências. Os instrumentos de HR-CS AAS atuais permitem corrigir interferências por absorção molecular através do método dos mínimos quadrados (LSBC), onde é possível gravar um espectro de referência e subtraí-lo do espectro da amostra, possibilitando a correção da linha base (WELZ, *et al.*, 2014). Outro aspecto importante da técnica de HR-CS AAS, é a possibilidade de selecionar o número de pixels adequado para a integração do perfil de absorção ao utilizar a atomização em forno de grafite. Dentre as possibilidades, usualmente são utilizados 3 ou 5 pixels na integração do perfil de absorção, condição que fornece a melhor razão sinal/ruído. Entretanto, se o objetivo for reduzir a sensibilidade, é possível utilizar 1 pixel ou os pixels laterais através das asas da linha analítica, sem prejuízo para a linearidade do método (HEITMANN, *et al.*, 2007).

3.3.3 Determinação simultânea por HR-CS GF AAS

Embora os equipamentos de HR-CS AAS disponíveis comercialmente não tenham sido projetados para determinações multielementares, o detector de arranjo CCD permite a determinação de dois ou mais elementos simultaneamente. Entretanto, isso só é possível se as linhas de absorção estiverem dentro do mesmo intervalo espectral monitorado pelo detector, que pode variar de 0,2 a 0,3 nm na região UV e até 0,5 nm na região do visível. Esta largura de banda é bastante estreita, o que limita a capacidade multielementar da técnica empregando a atomização em forno de grafite. Como pré-requisito para análise multielementar por HR-CS GF AAS, existem duas situações possíveis. Se os elementos apresentam volatilidades semelhantes, os mesmos podem ser vaporizados e atomizados simultaneamente empregando o mesmo programa de temperatura. Se os elementos apresentam volatilidades diferentes, uma otimização criteriosa das condições instrumentais do programa de temperatura deve ser feita, a fim de volatilizar e atomizar seletivamente cada analito. Para ambas as situações, o monitoramento

simultâneo de linhas atômicas pode ser feito, desde que as mesmas estejam dentro da janela espectral monitorada. Além disso, outro importante requisito, é que razão entre a sensibilidade das linhas monitoradas deve ser da mesma ordem de grandeza da concentração nas amostras. Portanto, é possível determinar mais de um elemento simultaneamente por HR-CS GF AAS, utilizando linhas atômicas com sensibilidades completamente distintas. No entanto, esta diferença de sensibilidade deve ser proporcional à concentração dos analitos nas amostras (RESANO, *et al.*, 2011). A primeira aplicação envolvendo a determinação simultânea por HR-CS GF AAS, foi feita através do monitoramento da linha de ressonância principal do Cd (228,802 nm) e a linha secundária do Fe (228,726 nm), em amostras de grãos. Neste trabalho, os autores utilizaram duas temperaturas de atomização distintas para a atomização seletiva dos analitos, com o mesmo programa de temperatura (DOS SANTOS, *et al.*, 2009). Outra possibilidade de análise simultânea por HR-CS GF AAS para elementos com volatilidades semelhantes foi explorada para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de petróleo, utilizando a linha de ressonância principal do Cr (357,868 nm) e a linha secundária do Fe (358,120 nm), empregando as mesmas temperaturas de pirólise (1400 °C) e atomização (2500 °C) (DITTERT, *et al.*, 2009).

Embora a análise simultânea por HR-CS GF AAS ainda seja uma área em desenvolvimento, o potencial da técnica para a análise multielementar em matrizes complexas tem despertado o interesse pela pesquisa, principalmente em aplicações que requerem a análise de dois ou mais elementos em amostras de difícil decomposição. Neste contexto, a combinação com a SS é uma alternativa interessante, pois a capacidade multielementar da técnica, somada a todas as vantagens da SS descritas anteriormente, tornam a SS-HR-CS GF AAS uma técnica de extrema importância para a resolução de inúmeros desafios analíticos.

3.3.4 Características gerais da GF AAS

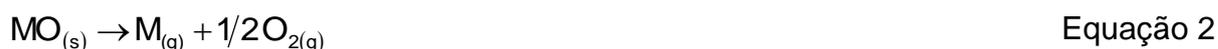
Independente da fonte de radiação e características do monocromador, ambas as técnicas, LS-GF AAS e HR-CS GF AAS, possuem os mesmos princípios básicos no que diz respeito à absorção atômica com forno de grafite, na qual os

átomos absorvem radiação eletromagnética no estado fundamental e gasoso. Na GF AAS, a formação do vapor atômico é feita pela aplicação de um programa de aquecimento constituído, basicamente, por quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na secagem, ocorre a vaporização do solvente, onde são utilizadas, geralmente, temperaturas próximas ao ponto de ebulição do mesmo. A pirólise é a etapa que antecede a atomização e é responsável pela volatilização seletiva da matriz, sem perda do analito. A atomização é a etapa de conversão do analito ao estado fundamental e a limpeza têm a função de eliminar qualquer resíduo presente no tubo e plataforma de grafite para a posterior análise. Um método puramente empírico para tentar elucidar o processo de atomização consiste em obter experimentalmente as curvas de pirólise e atomização na técnica de GF AAS. Na curva de pirólise, os valores em absorbância integrada são plotados contra as temperaturas de pirólise e a temperatura ótima é a temperatura máxima de pirólise que pode ser usada sem perda do elemento por volatilização. O mesmo é feito com a curva de atomização, onde a temperatura ótima de atomização é a menor temperatura em que a sensibilidade é máxima (WELZE SPERLING, 1999).

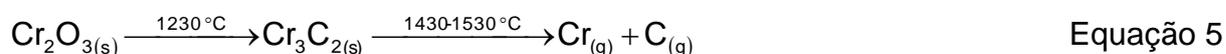
A comparação destas temperaturas com as propriedades físicas dos elementos e dos seus possíveis compostos envolvidos, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição e as energias de dissociação, pode levar ao estabelecimento do mecanismo de atomização dos elementos utilizando dados termodinâmicos e cinéticos. Alguns mecanismos de atomização têm sido propostos considerando a formação de moléculas gasosas termoestáveis. Entre as possíveis espécies formadoras de moléculas diatômicas estáveis em fase gasosa, pode-se destacar os átomos de O, H, N, C, F, Cl, Br, I e os radicais OH, C₂ e CN. A concentração de todas as espécies listadas, exceto os halogênios, varia somente com a composição da atmosfera utilizada (Ar, N₂ ou H₂) e com o carbono oriundo da plataforma e tubo de grafite, não sendo influenciada pelos componentes da amostra. Por outro lado, os átomos F, Cl, Br e I são as únicas espécies que podem gerar interferências químicas no grau de atomização dos analitos em fase gasosa ao serem originados a partir da matriz (L'VOV, 1978). Dentre os mecanismos de atomização propostos, a redução de óxidos metálicos pelo carbono ocorre entre 230 e 530 °C (WELZE SPERLING, 1999), e pode ser representada pela Equação 1:



Outras propostas de mecanismos como a decomposição térmica de óxidos sólidos (Equação 2), a dissociação de moléculas de óxido na fase vapor (Equação 3) e a dissociação de moléculas de halogeneto na fase vapor (Equação 4), também têm sido reportadas (WELZe SPERLING, 1999).



O mecanismo de dissociação de moléculas de óxido na fase vapor (Equação 3) tem sido proposto para a atomização de Mn (AKMAN, *et al.*, 1988) e Ni (ROJAS OLIVARES, 1992). Os autores observaram que o mecanismo é favorecido ao utilizar menores massas de analito (entre 0,8 e 3,0 ng de Ni). Por outro lado, ao utilizar maiores massa de analito (entre 4,0 e 8,0 ng de Ni), os autores observaram a dissociação de NiO_(s) diretamente em Ni_(g). Alguns elementos são atomizados por um mecanismo de redução de óxidos pelo carbono oriundo da plataforma de grafite através da formação de carbetos gasosos, como é o caso do Cr (WENDLe MÜLLER-VOGT, 1984) (Equação 5).



A presença de outros constituintes da matriz, pode levar a interferências. Os efeitos que afetam tanto as amostras quanto as soluções de referência utilizadas para calibração não são caracterizados como interferências. Portanto, o material que constitui a grafite, o gás de proteção e o solvente não levam às interferências propriamente ditas. As interferências em GF AAS podem ser classificadas como não-espectrais e espectrais. As interferências não-espectrais, mais pronunciadas em

GF AAS, são as interferências na fase condensada (ou de volatilização) e interferências na fase vapor. As interferências espectrais são ocasionadas pela sobreposição de linhas atômicas ou bandas de absorção molecular, além do espalhamento por partículas. As duas últimas são as principais responsáveis pelo sinal de fundo (WELZe SPERLING, 1999).

As interferências na fase condensada incluem a perda do elemento durante a pirólise, a formação de carbetos e compostos de intercalação. Todos esses fatores podem levar a uma atomização incompleta ou mudança na velocidade de volatilização. Na pirólise, a perda do elemento a ser determinado em função da alteração de sua volatilidade por concomitantes da matriz, constitui uma fonte de erro. Como exemplo, os halogenetos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são volatilizados em temperaturas relativamente baixas (WELZe SPERLING, 1999). Desta forma, modificadores químicos têm sido propostos com o objetivo de estabilizar termicamente o analito. Dentre estes, um modificador que têm sido amplamente utilizado é o Pd, além de outros elementos do grupo da platina como Pt, Rh, Ru e Ir. Os mecanismos de ação de modificadores do grupo da Pt têm sido bastante investigados na literatura individualmente para cada elemento. Basicamente, o Pd forma compostos intermetálicos de baixa volatilidade e/ou soluções sólidas com Pd metálico, fazendo com que os analitos permaneçam estáveis termicamente em uma faixa mais ampla de temperatura (VOLYNSKY, 2000). Entretanto, o Pd na presença de $Mg(NO_3)_2$, têm sido empregado para a estabilização térmica de uma série de elementos como a Ag, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mn, P, Sb, Se, Sn, Te e Tl. No entanto, esta mistura de modificadores é ineficiente para uma série de outros elementos. Na presença de halogênios, pode ocorrer a formação de halogenetos relativamente voláteis e termoestáveis, cuja dissociação em fase gasosa pode ser incompleta. Este é o caso de interferências por cloretos em amostras de origem geoquímica, biológica e ambiental, pelo fato do HCl ser comumente utilizado no preparo de amostras. Welz, *et al.* 1988, investigaram formas de eliminação de interferências por cloretos para a determinação de Tl em amostras de urina e água do mar por GF AAS. Neste caso, as interferências, estão associadas com a volatilização do cloreto de tálio na etapa de pirólise e com a formação de $TlCl$ ($\Delta H = 88 \text{ kcal mol}^{-1}$) em fase gasosa durante a atomização. O uso apenas de Pd como modificador não é eficiente para a

estabilização de TI assim como para outros elementos. Os autores obtiveram bons resultados utilizando 5% de H₂ juntamente com 95% de Ar como gás de proteção durante a pirólise. Os autores atribuíram este efeito à redução do Pd²⁺ em Pd⁰, o que aumenta sua eficiência como modificador, além da possibilidade de reação do H₂ com os átomos de Cl oriundos da matriz, formando HCl ($\Delta H = 102 \text{ kcal mol}^{-1}$), uma espécie molecular relativamente termoestável (WELZ, *et al.*, 1988). Este tipo de interferência pode ser da mesma natureza que a interferência oriunda de outras matrizes com elevado teor de halogênios, como é o caso dos fluoropolímeros. No entanto, nenhum estudo tem sido relatado na literatura para este tipo de matriz.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os equipamentos, condições instrumentais, reagentes e amostras utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Em seguida, serão descritos os procedimentos utilizados durante a otimização empregando a técnica SS-HR-CS GF AAS, incluindo as condições instrumentais e os principais parâmetros avaliados. Por fim, serão descritos os procedimentos empregados na decomposição das amostras por MIC para posterior determinação de elementos traço por ICP-MS e ICP OES, assim como para a técnica de NAA, ambos utilizados para fins de comparação com o método proposto.

4.1 Instrumentação

A determinação de Cr, Fe, Mg, Mn e Ni utilizando a HR-CS GF AAS foi feita em um espectrômetro de absorção atômica modelo contrAA 700 (Analytik Jena, Alemanha), equipado com um acessório para introdução manual de amostras sólidas (modelo SSA6, Analytik Jena). O espectrômetro foi operado com tubos de grafite revestidos com grafite pirolítico específicos para análise direta de sólidos, sem o orifício para injeção de solução. As amostras foram pesadas sobre plataformas de grafite pirolítico com auxílio de uma pinça (*tweezer*), parte integrante do acessório SSA6. Como fonte de radiação, foi utilizada uma lâmpada de arco curto de xenônio (Analytik Jena), a qual permite a emissão de radiação dentro da faixa espectral entre 185 e 900 nm. No que diz respeito ao sistema óptico do espectrômetro, foi utilizado um duplo monocromador (Analytik Jena) de alta resolução composto por um prisma para pré-separação de ordens espectrais e uma grade do tipo *Echelle*. O sistema óptico permite obter uma resolução espectral de $\lambda/\Delta\lambda = 145000$, o que corresponde a uma banda espectral inferior a 2 pm por pixel em 200 nm. Para pesagem das amostras, foi utilizada uma microbalança modelo M2P (Sartorius, Alemanha), com resolução de 0,001 mg. As soluções de referência aquosas foram pipetadas manualmente sobre a plataforma de grafite.

A determinação de Cr, Fe, Mg, Mn e Ni também foi feita utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo Elan DRC II, Perkin Elmer SCIEX, Canadá), equipado com um nebulizador ultrassônico modelo U6000AT+ (CETAC Technologies, EUA), o qual foi operado com ciclos de aquecimento (140 °C) e resfriamento (-5 °C), com vazão de introdução de amostra de 2,0 mL min⁻¹. O sistema de nebulização foi conectado à uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., Austrália) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). Os analitos também foram determinados utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista axial (modelo Ciroc CCD, Spectro Analytical Instruments, Alemanha), equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo - tipo *Scott* (Spectro Analytical Instruments), um nebulizador de fluxo cruzado (Spectro Analytical Instruments) e uma tocha com tubo injetor de quartzo (2,5 mm d.i., modelo Spectro EOP, Glass Expansion). O instrumento de ICP OES

também foi utilizado para a determinação da concentração de carbono nos digeridos, após decomposição por MIC. Os parâmetros instrumentais utilizados na operação dos equipamentos de ICP-MS e ICP OES estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Cr, Fe, Mg, Mn, Ni por ICP-MS e C por ICP OES.

Parâmetro	ICP-MS	ICP OES
Potência de radiofrequência (W)	1300	1400
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0	12
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,2	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,15	1,0
Isótopos (<i>m/z</i>)	⁵³ Cr, ⁵⁷ Fe, ²⁶ Mg, ⁵⁵ Mn e ⁶⁰ Ni	-
Comprimentos de onda (nm)	-	C (193,025), Cr (267,716), Fe (238,204), Mg (285,213), Mn (257,611), Ni (231,604) e Y (371,030)

Previamente às determinações por ICP-MS e ICP OES, as amostras foram decompostas por MIC em um forno micro-ondas modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência do equipamento são 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Para o procedimento de combustão, foram utilizados suportes de quartzo, os quais foram inseridos no interior dos frascos de decomposição (também de quartzo). As amostras, as quais foram introduzidas na forma de comprimidos, foram prensadas em uma prensa hidráulica (modelo Manual Hydraulic Press, Specac, Inglaterra).

Para as análises por NAA, as medições da radiação gama emitida pelos radioisótopos foram feitas em um espectrômetro gama (modelo GX 2020, Canberra, EUA), constituído de um detector de Ge hiperpuro com resolução de 1,70 keV para o pico 1332,49 keV do ^{60}Co .

Durante o tratamento preliminar, as amostras foram cominuídas em moinho criogênico (modelo 6750, Spex CertiPrep, EUA) e secas em dessecador por 48 h após a moagem. O HNO_3 utilizado para decomposição das amostras por MIC foi destilado em um destilador de ácido modelo duoPUR 2.0E (Milestone, Itália).

A água ultrapura utilizada neste trabalho foi previamente destilada, deionizada em uma coluna de troca iônica (condutividade máxima de $0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$) e purificada em um sistema Milli-Q (modelo Ultrapure Water Purification Systems, Millipore Corp., EUA) com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

4.2 Reagentes

As soluções de referência monoelementares de Cr, Fe, Mg, Mn e Ni foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L^{-1} (Merck, Alemanha) em HNO_3 5% (v/v). Como modificador químico, foi utilizada uma solução de Pd (1000 mg L^{-1}), a qual foi preparada a partir de uma solução estoque de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 20 g L^{-1} (Merck). Para a determinação do teor de carbono residual nos digeridos, foi utilizado ítrio como padrão interno, o qual foi preparado a partir de uma solução estoque de $1001,5 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ em HNO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ (Assurance[®], Spex CertiPrep, EUA). A calibração do instrumento de ICP OES para determinação de carbono foi feita com soluções preparadas a partir de ácido cítrico P.A. (Vetec, Brasil). Para a decomposição das amostras por MIC, assim como para a descontaminação dos materiais, foi utilizado HNO_3 P.A. (Merck).

Como iniciador de combustão do método MIC, foi utilizada uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , preparada a partir de NH_4NO_3 (Merck) sólido, através da dissolução do respectivo sal em água. Como auxiliar de combustão, foram utilizados discos de papel filtro com baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Alemanha), os quais foram previamente descontaminados por imersão em banho de ultrassom com

HNO₃ 10%, durante 20 min. Posteriormente, os discos de papel foram lavados com água ultrapura e submetidos à secagem em estufa.

Oxigênio de alta pureza (99,6%, White Martins, Brasil) foi utilizado para pressurização dos frascos utilizados na decomposição por MIC. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins) foi usado para geração do plasma nos equipamentos de ICP-MS e ICP OES, para a purga das amostras (para eliminação de CO₂) previamente à determinação de carbono por ICP OES, para congelamento das amostras para moagem criogênica e durante o programa de aquecimento do forno de grafite nas determinações por HR-CS GF AAS. Hidrogênio com pureza de 99,999% (White Martins) foi utilizado como modificador nas determinações por HR-CS GF AAS.

4.3 Amostras

Para a otimização do método proposto e análise por NAA, foi utilizada uma amostra de PFA. Para a quantificação foram utilizadas amostras de FEP e PTFE-TFM. Para garantir um tamanho de partícula adequado e homogeneidade para análise direta de sólidos, as amostras foram previamente cominuídas em moinho criogênico, com 2 ciclos de 2 min, com 2 min de resfriamento inicial e 1 min de resfriamento entre cada ciclo. Devido à sua alta resistência ao impacto, as amostras foram submetidas a 2 ciclos completos utilizando as condições descritas anteriormente. O diâmetro de partícula das amostras de fluoropolímeros foi determinado empregando o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido).

4.4 Avaliação da perda de massa na pirólise

Como complemento ao estudo das temperaturas de pirólise e atomização, foi feita uma curva de perda de massa na pirólise. Para isso, foi utilizada a amostra de PFA (cerca de 10 mg) e a temperatura de pirólise foi avaliada entre 350 e 750 °C. O programa de aquecimento utilizado foi constituído de uma etapa de secagem (110 °C, 5 °C s⁻¹, 30 s) e uma etapa de pirólise (variando de 350 a 750 °C, 50 °C s⁻¹, 50 s). Após cada temperatura de pirólise, o programa de aquecimento foi interrompido, sem usar as etapas de atomização e limpeza. Após o resfriamento, a plataforma contendo a massa residual de amostra foi pesada (sem adição de nova alíquota) e novamente introduzida no tubo de grafite para aplicação de um novo programa de aquecimento em outra temperatura de pirólise.

4.5 Determinação de elementos traço por SS-HR-CS GF AAS

Inicialmente, os tubos de grafite com recobrimento pirolítico foram condicionados termicamente, utilizando o programa de formatação recomendado pelo fabricante do equipamento de HR-CS AAS, sempre que os tubos foram utilizados pela primeira vez. Da mesma forma, as plataformas de grafite foram submetidas a um programa de aquecimento recomendado pelo fabricante para descontaminação, quando necessário, até que os valores de branco fossem considerados desprezíveis (absorbância integrada inferior a 0,002 s).

As soluções de referência utilizadas foram pipetadas manualmente sobre a plataforma. As amostras sólidas foram pesadas manualmente sobre a plataforma, com auxílio de uma pinça. As temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas para as amostras sólidas e para as soluções de referência, na presença ou não dos modificadores químicos (Pd e/ou H₂ como gás adicional na etapa de pirólise). Com o intuito de permitir uma melhor comparação entre os resultados obtidos para as soluções de referência e amostras sólidas, as absorbâncias integradas do sólido foram normalizadas para 1 mg de amostra (s mg⁻¹). Os programas de temperatura avaliados para a determinação simultânea de Fe e Ni, assim como para a

determinação de Cr, Mg e Mn por SS-HR-CS GF AAS, estão mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 - Programa de temperatura para a determinação simultânea de Fe e Ni por SS-HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Ar (L min ⁻¹)	H ₂ * (L min ⁻¹)
Secagem	120	5	40	2,0	0
Pirólise 1	800-1600	300	50	2,0	0,5
Pirólise 2	800-1600	0	10	2,0	0
Auto-zero	800-1600	0	5	0	0
Atomização	2000-2400	1500	10	0	0
Limpeza	2450	500	4	2,0	0

* H₂ como gás adicional na etapa de pirólise.

Tabela 4 - Programas de temperatura para a determinação de Cr, Mg e Mn por SS-HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s)	Ar (L min ⁻¹)	H ₂ * (L min ⁻¹)
Secagem	110	5	30	2,0	0
Pirólise 1	**	50	50-100	2,0	0,5
Pirólise 2	**	0	10	2,0	0
Auto-zero	**	0	5	0	0
Atomização	***	1500	10	0	0
Limpeza****	2500	500	4	2,0	0

* H₂ foi avaliado como gás adicional na etapa de pirólise.

** Temperaturas de pirólise avaliadas (°C): 800-1600 (Mg), 800-1400 (Mn), 800-1800 (Cr).

*** Temperaturas de atomização avaliadas (°C): 1700-2500 (Mg), 1600-2500 (Mn), 2000-2600 (Cr).

**** Não foi utilizada a etapa de limpeza na temperatura de atomização de 2500 °C.

É importante salientar que a pirólise foi feita em duas etapas quando o H₂ foi avaliado como modificador. A primeira etapa foi feita utilizando H₂ (0,5 L min⁻¹) como gás adicional simultaneamente com Ar (2,0 L min⁻¹) como de gás de purga. Por esta razão, uma segunda etapa de pirólise foi utilizada apenas com Ar durante 10 s para eliminar o H₂ na etapa de atomização, por questões de segurança, considerando a elevada taxa de aumento de temperatura (1500 °C s⁻¹) entre as etapas de pirólise e atomização.

Todas as determinações foram feitas centradas no pixel 101 ± 1 do espectrômetro, exceto na determinação simultânea de Fe e Ni, as quais foram centradas no pixel 101 ± 1 para Fe e no pixel 78 ± 1 para Ni. Para Mg, foi utilizada a linha secundária em 202,582 nm (com 4,3% de sensibilidade relativa) devido à alta concentração presente nas amostras. Para a determinação simultânea de Fe e Ni, foi utilizada a linha secundária do Fe em 232,036 nm (com 1,4% de sensibilidade relativa) na vizinhança da linha de ressonância principal do Ni (232,003 nm). Para Cr e Mn, foram utilizadas as suas respectivas linhas principais em 357,8687 e 279,4817 nm, respectivamente.

4.6 Procedimento de decomposição por MIC

As decomposições por MIC foram feitas em um forno micro-ondas convencionalmente utilizado para decomposição por via úmida. As amostras foram pesadas e transformadas em comprimidos utilizando uma prensa hidráulica, onde foi aplicada uma pressão de cerca de 3 ton durante 45 s para cada comprimido. As amostras foram posicionadas no suporte de quartzo (disponível comercialmente pela empresa Anton Paar) sobre discos de papel filtro (com aproximadamente 15 mm de diâmetro), que foram umedecidos com 50 µL de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ (auxiliar de combustão). Os discos de papel filtro foram previamente descontaminados por imersão em HNO₃ 10% por 20 min em banho de ultrassom, lavados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar. Foram adicionados 6 mL de HNO₃ 14,4 mol L⁻¹ (solução absorvedora) nos frascos de decomposição. Com o auxílio de uma haste de vidro, o suporte de quartzo com a amostra foi transferido para o

interior do frasco de decomposição. O suporte para as amostras (Figura 6) possui também a função de proteger a tampa de PTFE que fica posicionada na parte superior do frasco de decomposição.

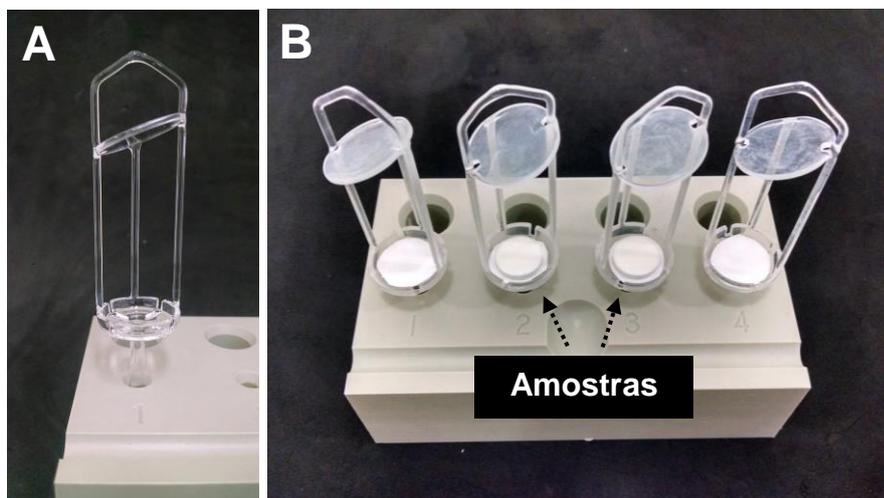


Figura 6 - A: suporte de quartzo; B: suporte de quartzo + disco de papel filtro + amostra.

Em seguida, os frascos foram pressurizados com 20 bar de oxigênio e submetidos ao seguinte programa de irradiação: 10 min a 1400 W (combustão + refluxo) e 20 min a 0 W (resfriamento). Após a combustão da amostra, foi aplicada uma etapa de refluxo (5 min de irradiação a 1400 W), onde as paredes dos frascos e suportes de quartzo foram lavadas pela solução absorvedora, melhorando a transferência do analito para a solução absorvedora. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para tubos de PP e aferidas a 30 mL com água ultrapura. Por medidas de segurança, o forno micro-ondas possui em sua configuração de fábrica uma taxa de aumento de pressão fixada em $0,8 \text{ bar s}^{-1}$, a fim de evitar um aumento brusco de pressão. No entanto, o método de MIC fornece elevadas taxas de aumento de pressão durante a combustão, necessitando o aumento da taxa para 3 bar s^{-1} , para prevenir uma eventual interrupção da irradiação durante a combustão. As condições do programa de irradiação e demais procedimentos empregados na MIC foram adaptadas da literatura (FLORES, *et al.*, 2013).

4.7 Determinação do teor de carbono nos digeridos por ICP OES

A determinação de carbono nos digeridos após decomposição por MIC foi feita utilizando a linha de emissão do carbono em 193,025 nm, de acordo com método adaptado da literatura (MULLER, *et al.*, 2014). As soluções de calibração foram preparadas a partir de ácido cítrico em concentrações que variaram de 10 a 250 mg L⁻¹, expresso como C. Foi utilizado Y como padrão interno (monitorado em 371,029 nm), o qual foi adicionado nas amostras e soluções de referência, com concentração final de 1 mg L⁻¹. O principal objetivo de utilizar Y como padrão interno foi de minimizar possíveis interferências no transporte das soluções durante a nebulização. Da mesma forma, argônio foi borbulhado nas amostras e soluções de referência, a fim de remover o CO₂ possivelmente presente nas amostras, o qual é o principal produto da decomposição por MIC.

4.8 Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica foi feita com alíquotas que variaram entre 40 e 450 mg de amostra, as quais foram pesadas dentro de envelopes de polietileno apropriados para a irradiação, sob um fluxo de nêutrons de $3 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para Mn (radioisótopo ⁵⁶Mn, com energia de 846,6 keV), as amostras e soluções de referência foram irradiadas durante um intervalo de tempo entre 10 e 50 s. Para a determinação de Cr (radioisótopo ⁵¹Cr, com energia de 320,1 keV) e Fe (radioisótopo ⁵⁹Fe, com energia de 1099,3 keV), as amostras e soluções de referência foram irradiados por 8 h. Nos casos em que não foi possível detectar o analito, foi calculado o limite de detecção (LOD) nas condições experimentais em que foi feita a análise. Considerou-se como branco o envelope de polietileno usado como invólucro para as amostras.

4.9 Análise estatística

Durante a otimização das condições instrumentais para a técnica de SS-HR-CS GF AAS, assim como para os demais resultados, a comparação entre duas médias foi feita utilizando o teste *t-student* e a comparação entre três ou mais médias foi feita através de análise de variância (ANOVA) utilizando o teste de *Tukey-Kramer*. Todas as avaliações foram feitas com 95% de intervalo de confiança e com auxílio do software *InStat 3.0* (Copyright 1992-1998 GraphPad Software Inc., Microsoft Corporation).

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do método empregando a técnica de HR-CS GF AAS para a determinação de Cr, Fe, Mg, Mn e Ni em amostras de fluoropolímeros fazendo uso da amostragem de sólidos. Inicialmente, será apresentada a caracterização com relação à distribuição do diâmetro de partícula das amostras e o estudo de perda de massa de amostra frente a diferentes temperaturas de pirólise, com o objetivo de auxiliar na compreensão das interferências causadas pela matriz. Após, serão apresentados os resultados para a determinação simultânea de Fe e Ni, assim como a determinação de Mg, Mn e Cr, nesta sequência. Para cada elemento estudado, serão discutidos os resultados obtidos a partir da otimização das temperaturas de pirólise e atomização, as quais foram investigadas tanto para as amostras sólidas quanto para as soluções de referência aquosas, na presença ou ausência de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e/ou H_2 como modificadores químicos. Além disso, serão apresentados os parâmetros de desempenho analítico do método proposto, incluindo a influência da massa de amostra na concentração para cada analito. Da mesma forma, serão discutidos os resultados para o método proposto, os quais foram comparados com os obtidos empregando as técnicas de ICP-MS e ICP OES, após decomposição das amostras de fluoropolímeros por MIC. Além disso, os resultados serão comparados com a determinação por NAA.

5.1 Caracterização das amostras

A exatidão e precisão dos resultados obtidos por SS-GF AAS é extremamente depende da homogeneidade das amostras, principalmente quando massas de amostra inferiores a 100 mg são utilizadas (ROSSBACH, 1998). Desta forma, as amostras de fluoropolímeros foram caracterizadas quanto ao diâmetro de partícula, com o objetivo de avaliar a sua homogeneidade após a etapa de moagem. É importante destacar que o meio dispersor para a determinação do tamanho de partícula não deve dissolver o material e deve proporcionar uma dispersão homogênea. Para isso, aproximadamente 50 mg de cada amostra foram dispersos em 20 mL de óleo mineral e essa mistura foi agitada manualmente para homogeneização. O dispersante utilizado no reservatório do equipamento para a introdução das amostras também foi óleo mineral. A velocidade de agitação inicial para introdução da amostra no equipamento foi de 1500 rpm, sendo aumentada para 3000 rpm na etapa de determinação. Os perfis referentes à distribuição volumétrica do tamanho de partícula estão mostrados na Figura 7.

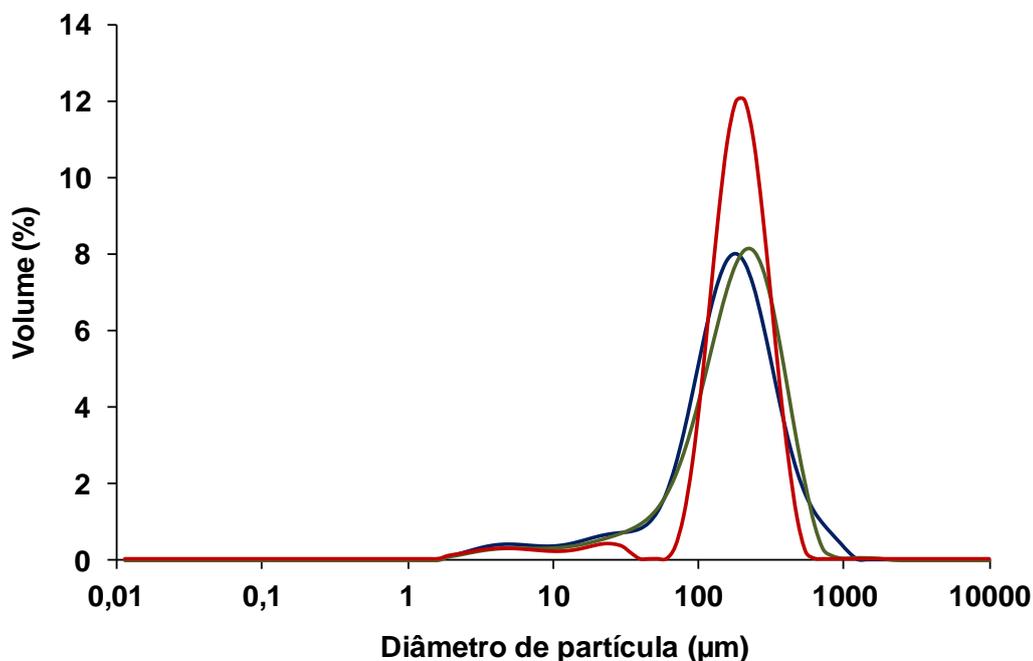


Figura 7 - Perfis de distribuição do tamanho de partícula nas amostras de PFA (—), FEP (—) e PTFE-TFM (—), n = 5.

Observando os perfis de distribuição de tamanho de partícula, pode-se verificar que há semelhança entre as amostras pela sobreposição dos perfis, evidenciando que a moagem forneceu tamanhos de partícula uniformes para ambas as amostras. Este fato é importante para a técnica de amostragem de sólidos, pois amostras finamente moídas apresentam maior homogeneidade e, se a amostra cominuída for cuidadosamente misturada, esta pode ser subdividida sem que sua representatividade seja afetada. Tal homogeneidade pode ser atribuída ao perfil gaussiano e estreito de ambas as amostras. Utilizando o mesmo equipamento, também foi possível determinar o tamanho médio de partícula para 10, 50 e 90% do volume de partículas presentes no meio dispersor. Esses valores estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Determinação do diâmetro de partícula das amostras de FEP, PFA e PTFE-TFM (n = 5).

Volume (%)	Diâmetro de partícula (μm)		
	FEP	PFA	PTFE-TMF
10	39,9	44,5	93,6
50	156	174	177
90	370	374	305

A partir dos resultados é observada uma maior uniformidade entre a distribuição do tamanho de partícula das amostras de FEP e PFA, apresentando tamanhos de partícula médios bastante semelhantes (370 e 374 μm , respectivamente), considerando 90% de volume de partículas dispersas. Para a amostra de PTFE-TFM, foi observada maior discrepância com relação à distribuição granulométrica das amostras. Por outro lado, o seu perfil gaussiano e mais estreito (Figura 7) representa a maior homogeneidade entre as amostras analisadas.

5.2 Avaliação de perda de massa durante a pirólise

Inicialmente, foi investigada a dependência da massa de amostra residual com a temperatura de pirólise, de modo a servir como informação complementar e auxiliar na discussão durante a escolha das temperaturas de pirólise e atomização. As condições experimentais estão descritas no *item 3.4* e os resultados foram expressos graficamente utilizando o percentual de massa residual de amostra relativo à massa inicial presente na plataforma, como uma função da temperatura de pirólise, conforme a Figura 8.

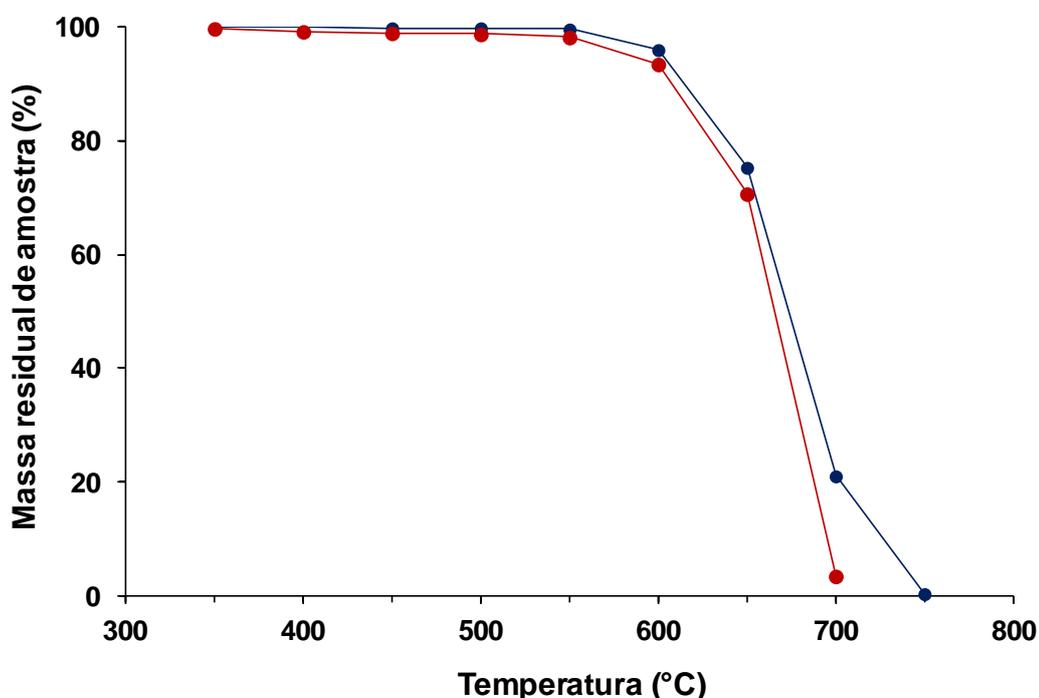


Figura 8 - Curva de perda de massa (●) com H₂ (0,5 L min⁻¹ de H₂) e (●) sem H₂ na etapa de pirólise. Condições: secagem, 120 °C (30 s); pirólise, 350 a 750 °C (50 s); rampa, 50 °C s⁻¹; 2,0 L min⁻¹ de Ar.

Como pode ser visto na Figura 8, o perfil de perda de massa de amostra foi muito semelhante na presença ou ausência de H₂ na etapa de pirólise. No entanto, os menores percentuais de amostra residual utilizando H₂ (a partir de 400 °C) podem

estar relacionados com o efeito do H₂ na volatilização da matriz. Em ambas as condições, a massa de amostra residual permaneceu constante entre 350 e 550 °C, onde praticamente não houve volatilização da matriz. Entre 550 e 600 °C começaram a ocorrer perdas significativas e indícios de degradação do polímero. Ao utilizar 600 °C, cerca de 4% (sem H₂) e 6% (com H₂) da matriz foi eliminada e a massa residual de amostra continuou decrescendo até 750 °C. Com base na observação visual das plataformas (Figuras 9 e 10), é possível perceber um escurecimento da amostra a partir de 650 °C para ambas as condições.

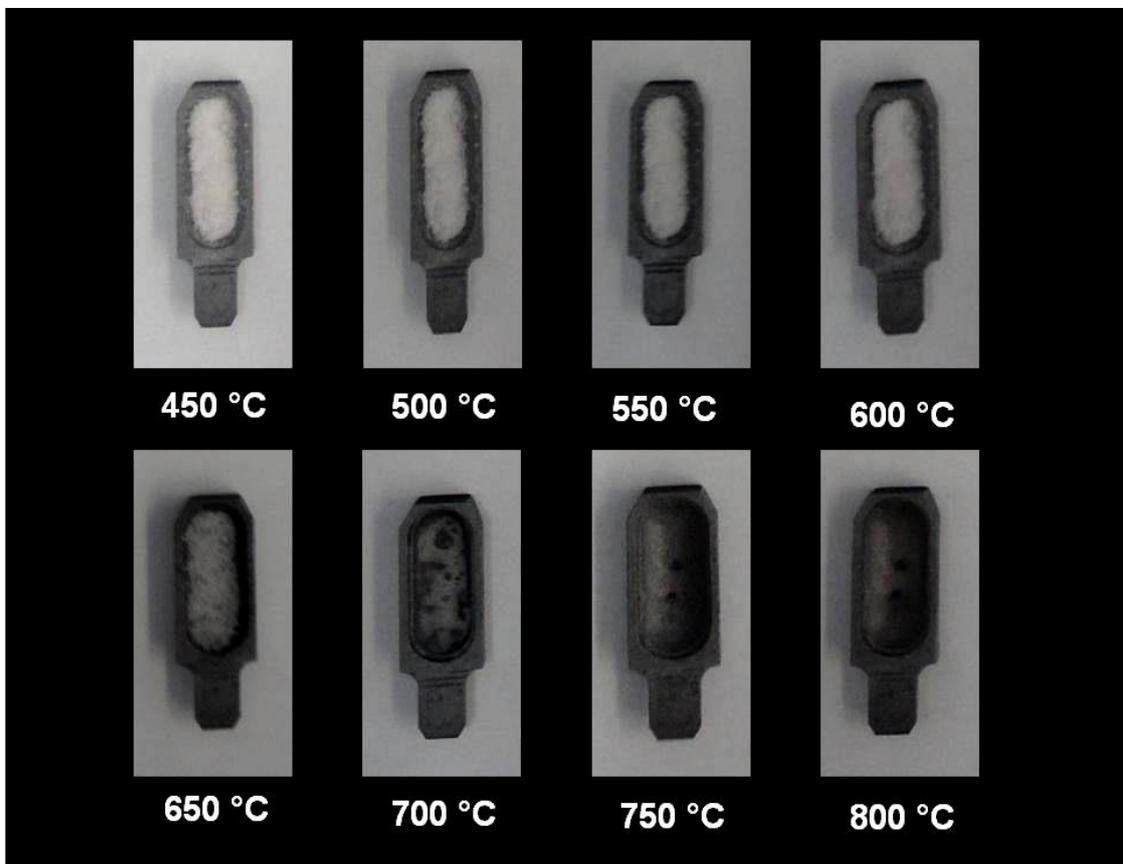


Figura 9 - Registros fotográficos das plataformas de grafite após a aplicação de diferentes temperaturas de pirólise (sem H₂).

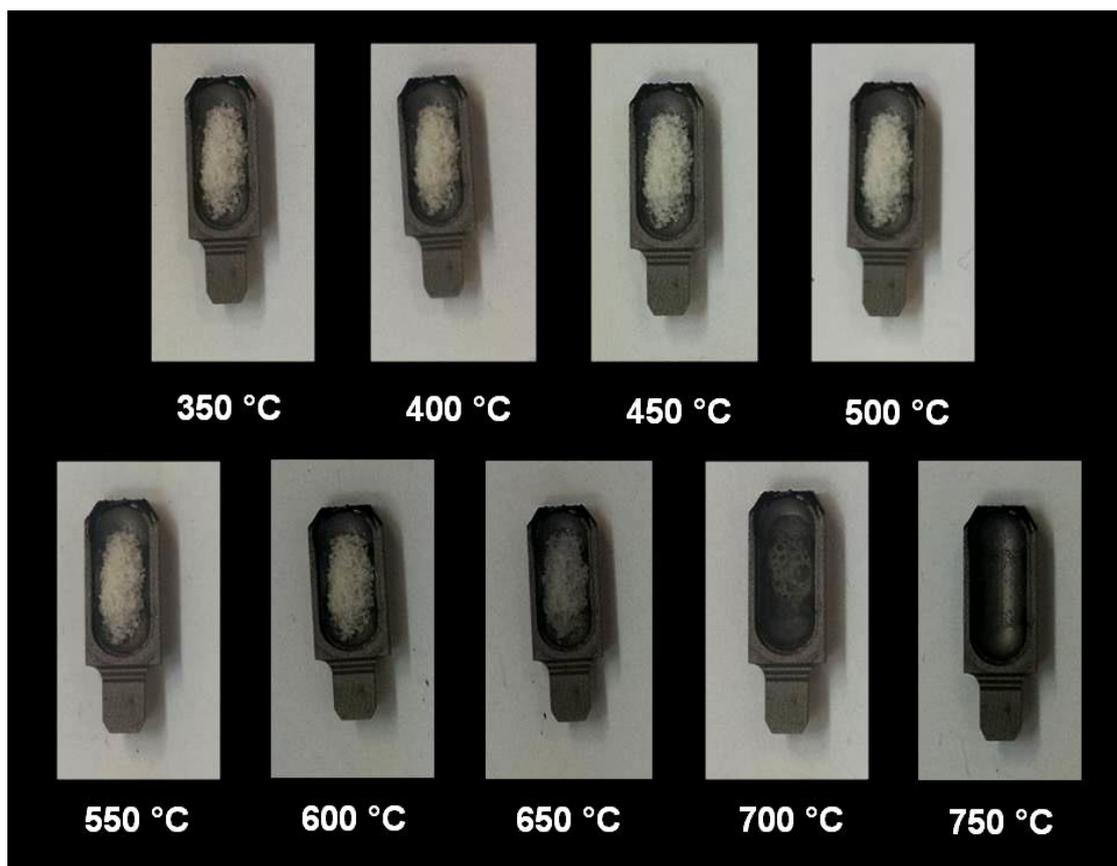


Figura 10 - Registros fotográficos das plataformas de grafite após a aplicação de diferentes temperaturas de pirólise (com H₂).

Em termos quantitativos, ao utilizar 650 °C na pirólise, aproximadamente 25% (sem H₂) e 29% (com H₂) da amostra inicial foi eliminada. Utilizando 700 °C, foi possível visualizar uma eliminação significativa da matriz com formação de bolhas com e sem H₂. No entanto, a volatilização da matriz parece ser significativamente influenciada pelo efeito do H₂, pois nesta condição, a eliminação da matriz foi de cerca de 98%, enquanto que apenas 79% da matriz foi eliminada sem o uso H₂. A completa eliminação da matriz (99,7% sem H₂ e ~100% com H₂) foi verificada somente a 750 °C, onde praticamente não permaneceu nenhum resíduo na plataforma.

Os resultados foram semelhantes aos descritos na literatura, em que o PTFE permanece estável até 250 °C e sua degradação inicia em temperaturas que variam entre 440 e 500 °C, continuando até cerca de 590 °C (DROBANY, 2009, PAOLI,

2008). Para o PFA, a degradação térmica inicia em temperaturas superiores a 400 °C e ocorre com descoloração e formação de bolhas (DROBNY, 2009). De acordo com a Figura 9, em 600 °C é possível visualizar o início da descoloração da amostra e em 650 °C é observada uma mudança de coloração com formação de bolhas a partir de 700 °C, evidenciando uma possível degradação térmica do fluoropolímero. É importante salientar que foram utilizados 50 s como tempo de permanência na pirólise nos estudos iniciais, a fim de garantir a eliminação da matriz. Entretanto, a utilização de tempos maiores que 50 s poderiam resultar na degradação/volatilização da matriz em temperaturas inferiores, o que pode explicar as pequenas diferenças de temperatura de degradação/volatilização do polímero quando comparadas com os dados da literatura. Ao longo do trabalho, será discutido o uso de tempos de permanência superiores a 50 s na pirólise.

5.3 Determinação simultânea de Fe e Ni em fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS

5.3.1 Estudos iniciais

A ideia de determinar Fe e Ni simultaneamente foi originada a partir do monitoramento da linha de ressonância principal do Ni em 232,003 nm, onde foi verificado um segundo sinal transiente no espectro de absorção, em 232,036 nm. Após confirmação utilizando uma solução de referência contendo 30 ng de Fe e 200 pg de Ni, contando ainda com o auxílio do *software* do instrumento, foi identificada a linha secundária do Fe em 232,036 nm (com 1,4% de sensibilidade relativa) na vizinhança da linha de ressonância principal do Ni, como pode ser visto na Figura 11.

O terceiro sinal transiente (eixo das ordenadas localizado à direita na Figura 11) corresponde à linha secundária do Ni em 232,138 nm (14% de sensibilidade relativa). No entanto, devido à baixa sensibilidade, esta linha não foi utilizada para quantificação.

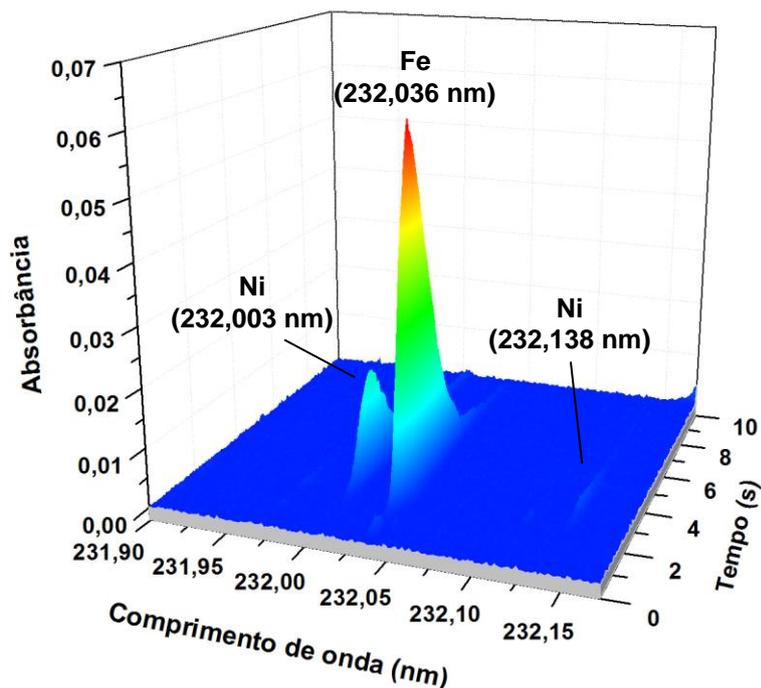


Figura 11 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em $232,036 \pm 0,2$ nm. Condições: 7,512 mg de PFA, 800 °C de pirólise com $0,5$ L min^{-1} de H_2 na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.

Como discutido anteriormente, um dos critérios para a determinação simultânea por HR-CS AAS, é que a razão entre a sensibilidade das linhas de absorção monitoradas deve ser compatível (na mesma ordem de grandeza) com a razão entre a concentração dos analitos nas amostras (RESANO, *et al.*, 2011). A concentração de Fe e Ni nas amostras de fluoropolímeros analisadas neste trabalho são da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} , respectivamente. A concentração de Fe é de 1 a 2 ordens de magnitude superior à concentração de Ni, o que tornou possível a determinação de Fe e Ni utilizando linhas de absorção com sensibilidades tão distintas. As mesmas linhas de absorção de Fe e Ni investigadas neste trabalho, também têm sido utilizadas para a determinação simultânea destes elementos em amostras biológicas empregando a técnica de SS-HR-CS GF AAS (GÓMEZ-NIETO, *et al.*, 2013).

5.3.2 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

Um dos principais problemas relatados nos primeiros trabalhos sobre SS-GF AAS foi a calibração do instrumento. A etapa de vaporização/atomização é dependente da forma como o analito está presente na matriz sólida, assim como a atomização pode ser influenciada pelos concomitantes da matriz através de interferências não espectrais. Devido a estas características, o uso de soluções de referência aquosas para calibração não foi considerado confiável do ponto de vista analítico nas primeiras publicações (BELARRA, *et al.*, 2002). Com o objetivo de contornar esta dificuldade, o uso de padrões sólidos e materiais de referência certificados foram investigados para a calibração nos primeiros estudos envolvendo a análise direta de sólidos. Entretanto, os elevados RSDs e a dificuldade de obtenção destes materiais tornaram-se uma desvantagem para a técnica na época (BERGLUNDE e BAXTER, 1992).

Atualmente, com o aperfeiçoamento da técnica, principalmente no que diz respeito ao controle dos parâmetros instrumentais dos espectrômetros comerciais, incluindo os conceitos STPF (*stabilized temperature platform furnace*) (SLAVIN, *et al.*, 1981), tem permitido a utilização de soluções de referência aquosas para a calibração na grande maioria das aplicações envolvendo a análise direta de sólidos (WELZ, *et al.*, 2007). No entanto, é de extrema importância investigar o comportamento térmico dos analitos tanto para a amostra sólida quanto para a solução de referência, na presença ou ausência de modificadores químicos, a fim de avaliar a possibilidade de calibração com soluções aquosas e selecionar as temperaturas de pirólise e atomização mais adequadas.

Neste trabalho, as curvas de pirólise e atomização foram avaliadas para a amostra de PFA e para as soluções de referência (30 ng de Fe e 200 pg de Ni). Além disso, Pd e/ou H₂ (0,5 L min⁻¹ como gás adicional na etapa de pirólise) foram avaliados como modificadores químicos, sendo que o H₂ foi utilizado juntamente com argônio na etapa de pirólise, como mostrado na Tabela 3. As curvas de pirólise e atomização estão mostradas na Figura 12.

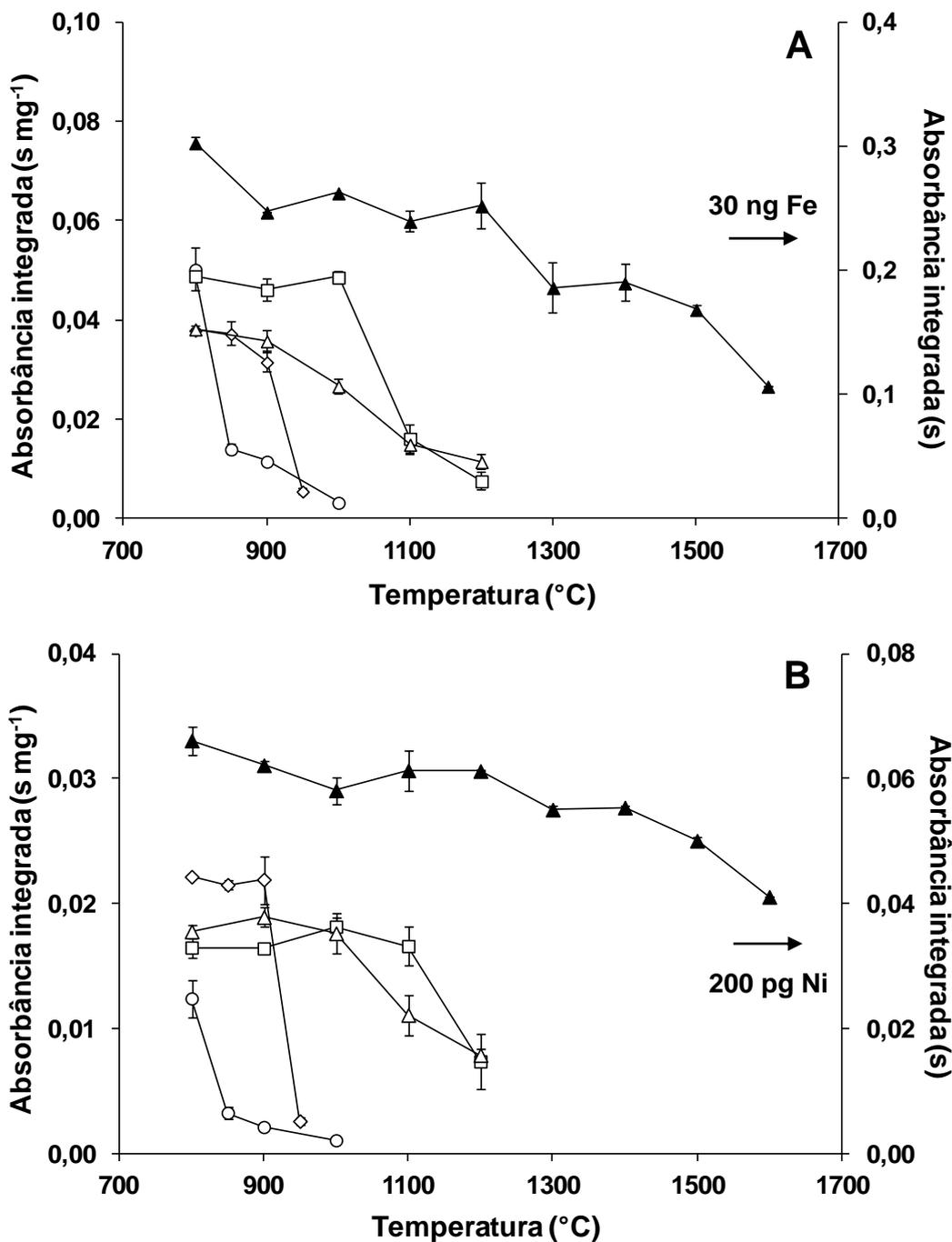


Figura 12 - Curvas de pirólise para Fe e Ni utilizando PFA (○); PFA com 5 µg de Pd (◇); PFA com H₂ (□); PFA com 5 µg de Pd + H₂ (△); solução de referência (30 ng de Fe - A; 200 pg de Ni - B) com H₂ (▲). Condições: 2300 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

É importante salientar, que as temperaturas de pirólise foram avaliadas a partir de 800 °C (Figuras 12A e 12B), pois em temperaturas inferiores, a matriz não foi totalmente eliminada e a correção de fundo para eventos contínuos não foi eficiente, evidenciando uma possível interferência por espalhamento da radiação. Na Figura 13, estão mostradas as imagens do atomizador (durante a atomização) e da plataforma de grafite após o uso de 700 °C na pirólise.

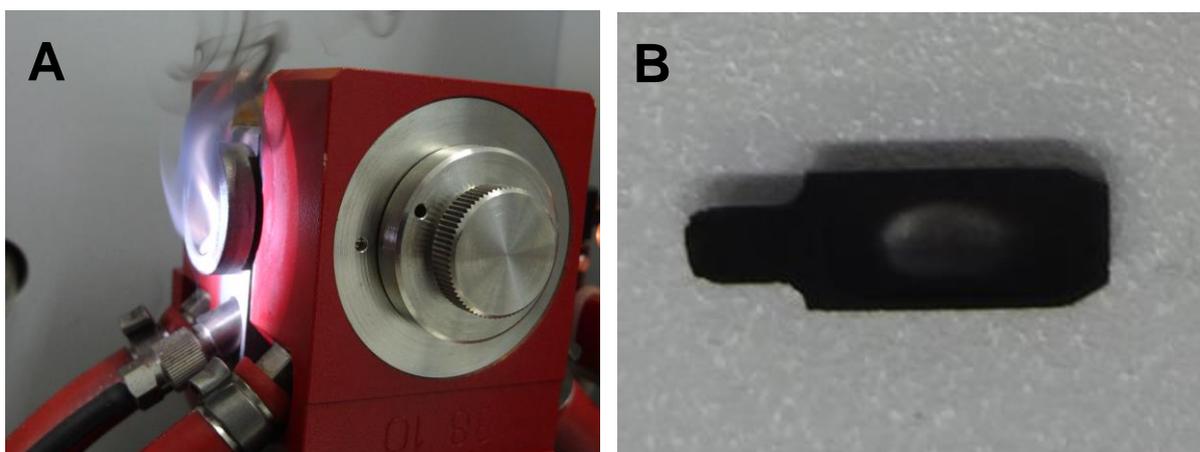


Figura 13 - Registro fotográfico do (A) atomizador durante a etapa de atomização e (B) da plataforma de grafite após a atomização. Condições: 700 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2300 °C de atomização.

É possível observar a eliminação parcial da matriz através da formação de fumos escuros durante a atomização, sugerindo que em temperaturas inferiores a 800 °C de pirólise, não seria possível eliminar a matriz de forma eficiente. Na Figura 13B, é possível visualizar o aspecto da plataforma de grafite após a aplicação do programa de temperatura, a qual também apresentou uma camada escura aderida na superfície.

A impossibilidade de efetuar medições em temperaturas inferiores a 800 °C está de acordo com o estudo de perda de massa (Figura 8) apresentado anteriormente, onde foi evidenciado que em temperaturas de pirólise inferiores a 800 °C, ainda permanecem resíduos de amostra na plataforma após 50 s de pirólise.

Especificamente em 700 °C, cerca de 2% da massa de amostra inicial ainda permanece na plataforma, mesmo na presença de H₂ como gás adicional. Sem o uso de H₂, a massa residual de amostra foi de aproximadamente 21% nestas condições. Obviamente, estas quantidades podem variar entre as medições considerando a variação no controle de temperatura do tubo de grafite, mas a presença de apenas 2% da matriz sobre a plataforma é suficiente para causar interferência por espalhamento da radiação na etapa de atomização. Na Figura 14, está mostrado um espectro resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em 232,036 nm, utilizando 700 °C de pirólise.

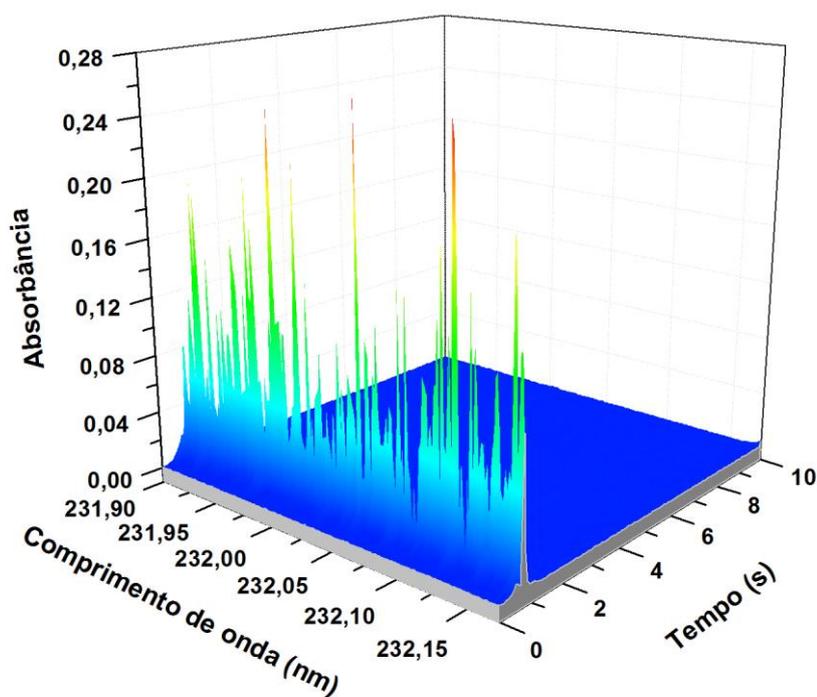


Figura 14 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em $232,036 \pm 0,2$ nm. Condições: 9,151 mg de PFA, 700 °C de pirólise com $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de H₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.

Ao observar o espectro da Figura 14, a maior parte do fundo contínuo ocorre no primeiro segundo da etapa de medição, devido à alta concentração de partículas vaporizadas provenientes da pirólise incompleta em 700 °C. Conseqüentemente, um significativo espalhamento da radiação logo no primeiro segundo da atomização causou um sinal de fundo contínuo. É possível que o tempo de permanência de 50 s na pirólise não seja suficiente para eliminar totalmente a matriz nesta condição. Além disso, a massa de amostra também é um parâmetro que pode influenciar diretamente na eficiência de eliminação da matriz durante a pirólise. O efeito da matriz na concentração dos analitos será discutido posteriormente.

Com relação aos possíveis compostos que podem ser formados durante a eliminação incompleta da matriz, sabe-se que até 500 °C os produtos de degradação do PTFE são, principalmente, o monômero tetrafluoretileno e alguns perfluorocompostos (como perfluoroisobutileno). Na faixa entre 500 e 800 °C, os principais produtos de decomposição são fluoretos carbonílicos, que podem ser facilmente hidrolisados, produzindo HF e CO₂ (AKOVALI, 2007). Por outro lado, outros autores sugerem que os principais produtos de degradação gerados a partir de um sistema de combustão de amostras de PTFE são as espécies CF₂ e CF₃ em temperaturas da ordem de 600 °C (TAKENAKA, *et al.*, 1996).

Este efeito não foi observado utilizando 800 °C, pois ambos os analitos não apresentaram fundo contínuo. Possivelmente, nestas condições, foi possível eliminar a matriz de forma efetiva durante a etapa de pirólise, de modo a minimizar o efeito de espalhamento por partículas durante a atomização. Por outro lado, em temperaturas superiores a 800 °C houve uma diminuição considerável da absorvância de ambos os analitos, como pode ser visualizado nas Figuras 12A e 12B, ao utilizar 850 °C durante a pirólise e na ausência de modificadores químicos. Com o objetivo de tornar os analitos estáveis termicamente em uma faixa mais ampla de temperatura, foi avaliado o uso de 5 µg de Pd como modificador químico. No entanto, os analitos permaneceram estáveis somente até 850 e 900 °C para Fe e Ni, respectivamente. Embora o Pd seja considerado um modificador universal, a sua aplicação na determinação de Fe e Ni não tem sido muito explorada em determinações por GF AAS devido à estabilidade térmica destes elementos para diversos tipos de matriz, exceto para fluoropolímeros. Assim, também foi investigado o efeito da massa de Pd, como mostrado na Figura 15.

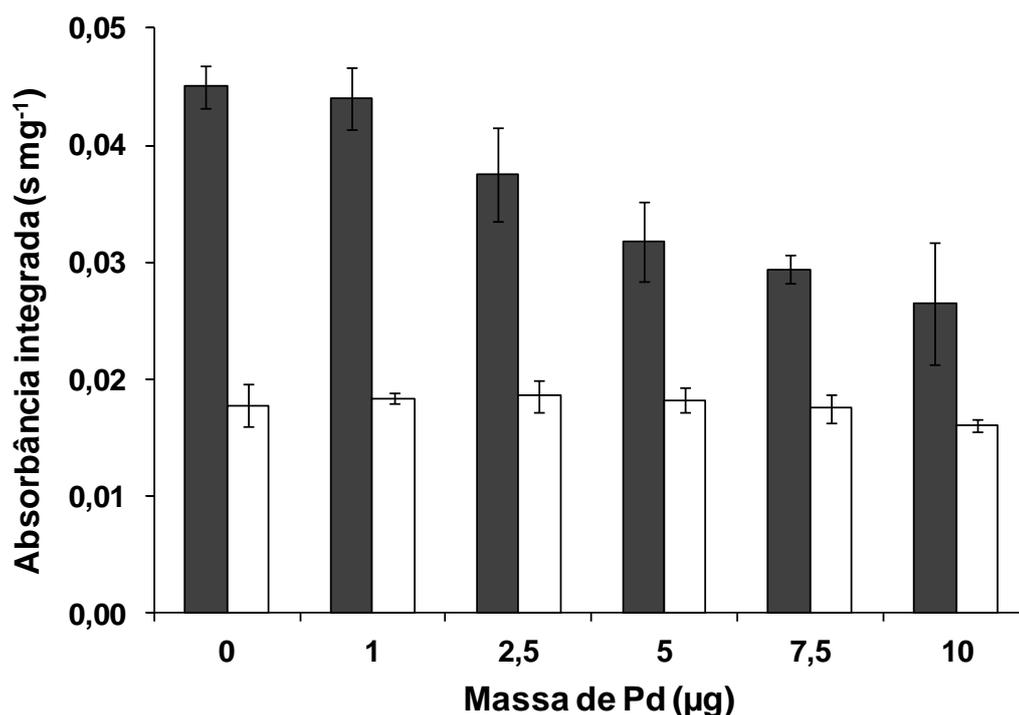


Figura 15 - Efeito da massa de Pd na atomização de Fe (■) e Ni (□). Condições: 800 °C de pirólise e 2300 °C de atomização. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

Como pode ser visto na Figura 15, a massa de Pd não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de absorbância integrada normalizada ($s \text{ mg}^{-1}$) para Ni. Adicionalmente, ao não utilizar Pd como modificador, a absorbância integrada para Ni foi semelhante às demais condições avaliadas, mostrando que a presença de Pd não influenciou na estabilidade térmica deste elemento. Por outro lado, a massa de Pd mostrou um efeito negativo nos valores de absorbância integrada para Fe, ou seja, houve um decréscimo do sinal analítico com o aumento da massa de Pd. Também não foi verificada diferença significativa ($p > 0,05$) ao utilizar 1 µg de Pd e na ausência de modificador, mostrando que não seria necessária a sua utilização.

Baseado em trabalhos que investigaram o uso de H₂ em reações de hidrodefluoração (a partir de monofluoroarenos), com posterior geração de ácido fluorídrico (STANGER e ANGELICI, 2004), foi investigado o uso de H₂ como modificador químico como gás adicional (0,5 L min⁻¹) na etapa de pirólise. O uso de

H₂ durante a pirólise pode favorecer a quebra da ligação C-F presente nos fluoropolímeros e a volatilização do flúor na forma de HF, diminuindo a volatilidade dos analitos na forma de seus respectivos fluoretos. Nas Figuras 12A e 12B, é possível visualizar que o uso de H₂ forneceu um aumento considerável na estabilidade térmica de ambos os analitos, sendo que Fe e Ni permaneceram estáveis termicamente até 1000 e 1100 °C, respectivamente. Estes resultados evidenciaram que a presença de H₂ na etapa de pirólise, permite que ambos os analitos permaneçam no interior do tubo de grafite sem alterar a sensibilidade em temperaturas de pirólise superiores àquelas onde nenhum modificador foi utilizado, promovendo um aumento considerável da faixa de estabilidade térmica. Também é importante salientar que, ao utilizar H₂, a etapa de pirólise foi feita em duas etapas: i) utilizando 50 s na presença de Ar e H₂ e ii) utilizando 10 s com vazão de Ar. A segunda etapa foi necessária para garantir a eliminação total de H₂ durante a atomização por questões de segurança.

Embora o uso apenas de Pd tenha sido ineficiente, também foi avaliado o uso de Pd juntamente com H₂ durante a pirólise, cujo efeito foi discutido na Revisão da Literatura (*item 3.3.4*). A utilização de Pd na presença de 5% de H₂ e 95% de Ar foi reportada na literatura para a determinação de TI em amostras com elevada concentração de cloretos, como água do mar e urina (WELZ, *et al.*, 1988). Este tipo de interferência é, aparentemente, da mesma natureza que a interferência investigada neste trabalho. O elevado teor de cloreto das amostras resulta na volatilização do TI (como TICI) na etapa de pirólise, além da formação de TICI em fase gasosa durante a atomização. Teoricamente, a presença de H₂ na etapa de pirólise faz com que ocorra a redução do Pd²⁺ (solução) a Pd⁰ (estado fundamental), aumentando a eficiência do Pd como modificador químico. Este efeito tem sido verificado na melhora significativa da estabilidade térmica para Pb e TI em amostras com elevado teor de cloretos (RETTBERG e BEACH, 1989). Por outro lado, há também indícios de que o efeito do H₂ na eliminação de interferências por cloretos está relacionado com a sua eliminação na forma de HCl (L'VOV, 1978).

O uso de 5 µg de Pd combinado com H₂ durante a pirólise não foi eficiente, principalmente para o Fe, que teve sua absorvância reduzida significativamente a partir de 900 °C, enquanto o Ni teve sua intensidade de sinal reduzida a partir de 1000 °C. Fazendo uma comparação entre as curvas de pirólise para a amostra na

presença de H₂ e na presença de Pd + H₂, não houve o efeito sinérgico dos dois modificadores, pois as perdas começaram a ocorrer em temperaturas inferiores na presença de Pd. Deve-se considerar que apesar das características discutidas anteriormente sobre a redução do Pd²⁺ para Pd⁰ pelo H₂, em temperatura ambiente, o Pd absorve H₂, além do hidrogênio se difundir rapidamente através de Pd aquecido (LIDE, 2005). Portanto, o uso de Pd não foi efetivo (individualmente ou na presença de H₂) para a eliminação de interferências originadas pelo flúor. Assim, a curva de pirólise para a solução de referência (30 ng de Fe e 200 pg de Ni) foi avaliada utilizando somente H₂ como modificador.

As curvas de pirólise para as soluções de referência (30 ng de Fe e 200 pg de Ni), também foram avaliadas entre 800 e 1600 °C, na presença de H₂. Na comparação das curvas de pirólise para a amostra e soluções de referência (Figura 12, eixo das ordenadas localizado à direita), ambas na presença de H₂, foi possível perceber o efeito da matriz na volatilidade de Fe e Ni, pois a diminuição do sinal ocorre em temperaturas inferiores utilizando apenas a amostra. Em 800 °C de pirólise, Fe e Ni apresentaram seus valores máximos de absorbância integrada e os menores valores de RSD (inferiores a 5%). Embora não tenha sido verificada diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de absorbância integrada nas faixas de 800 a 1000 °C para Fe e de 800 a 1100 °C para Ni nas amostras sólidas, 800 °C foi escolhida como temperatura de pirólise devido os menores valores de RSD e a maior sensibilidade obtida para a solução de referência para ambos os analitos. Este resultado está de acordo com o trabalho de Resano *et al.*, 2006, os quais investigaram o emprego da vaporização eletrotérmica (ETV) acoplada à técnica de ICP-MS para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Pb e Zn em fluoropolímeros, onde foi utilizado 800 °C de pirólise (RESANO, *et al.*, 2006). Entretanto, os autores destacam que o uso de Pd foi efetivo na estabilização de todos os elementos investigados, fato que não foi observado neste trabalho. Após a escolha da temperatura de pirólise, foi feita a otimização da temperatura de atomização, como mostrado na Figura 16.

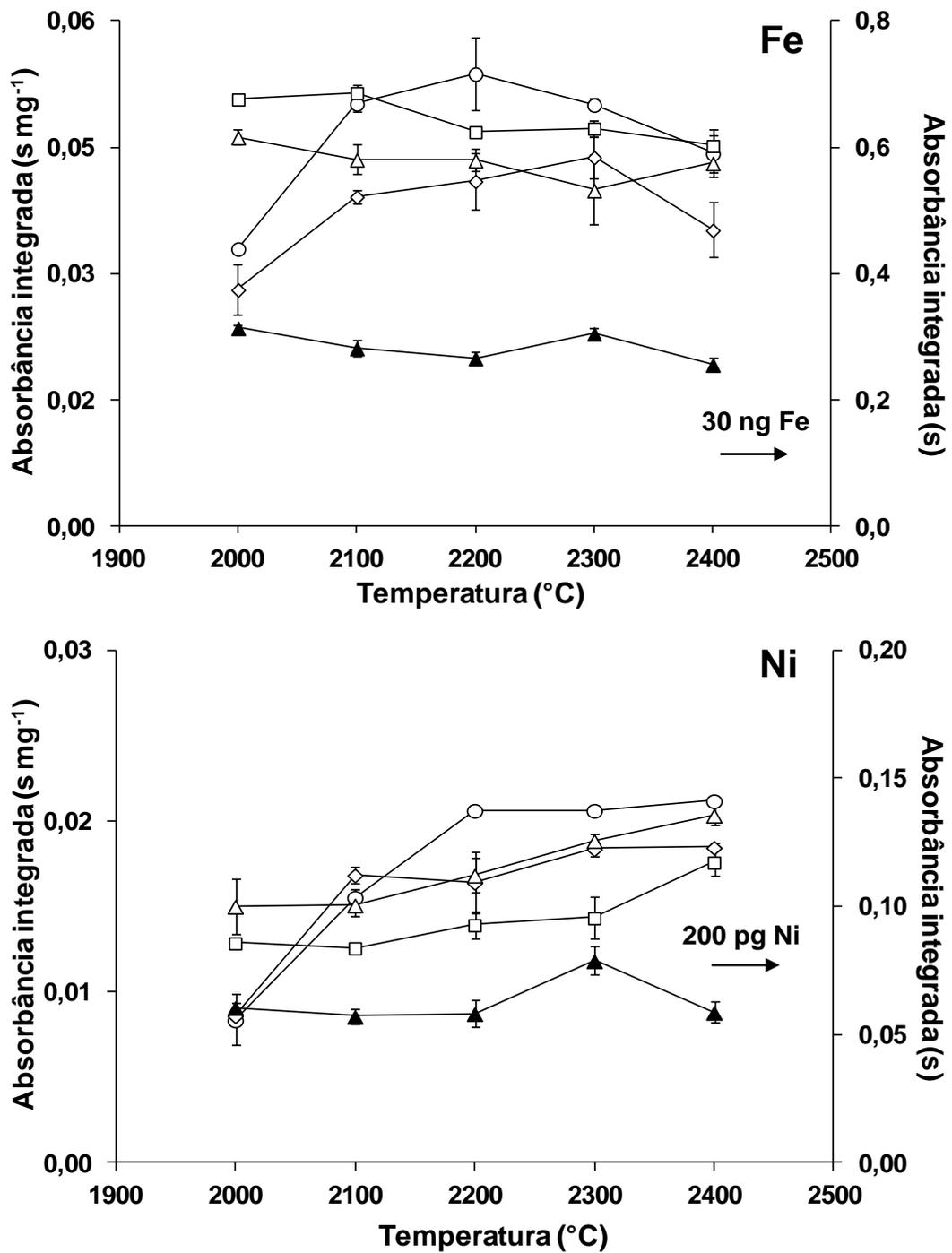


Figura 16 - Curvas de atomização para Fe e Ni utilizando PFA (○); PFA com 5 µg de Pd (◇); PFA com H₂ (□); PFA com 5 µg de Pd + H₂ (△); solução de referência (30 ng de Fe - curva A; 200 pg de Ni - curva B) com H₂ (▲). Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

As temperaturas de atomização para Fe e Ni (Figura 16) foram investigadas entre 2000 e 2400 °C, utilizando 800 °C como temperatura de pirólise. Ao avaliar as diferentes temperaturas de atomização para Fe, utilizando soluções de referência na presença de H₂ como modificador (eixo das ordenadas localizado à direita), não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) na faixa entre 2000 e 2300 °C. Para a amostra, o comportamento foi similar e não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na faixa entre 2000 e 2400 °C, utilizando H₂ como modificador. Embora a intensidade de sinal para Ni tenha sido superior em 2400 °C para a amostra na presença de H₂, 2300 °C foi escolhida como condição de compromisso para a atomização de ambos os analitos, pois nesta condição foram obtidas as maiores intensidades de sinal para a amostra e soluções de referência de Fe e Ni. Além disso, os RSDs foram baixos nesta condição (inferiores a 8%).

Após a escolha das temperaturas de pirólise e atomização, os sinais transientes para Fe e Ni na amostra e soluções de referência aquosas foram sobrepostos utilizando 800 °C de pirólise e 2300 °C de atomização, como mostrado na Figura 17. Embora o sinal para Fe com 5,291 mg de PFA (com cerca de 19 ng de Fe) (Figura 17A) seja ligeiramente diferente do perfil do sinal em solução aquosa (contendo 15 ng de Fe), a massa característica (m_0) para amostra e solução foi bastante similar. Para Ni (Figura 17B), o perfil do sinal em solução aquosa (contendo 200 pg de Ni) foi bastante similar ao perfil obtido para 5,291 mg de PFA (com cerca de 195 pg Ni). Estas características evidenciam que os perfis de atomização para a amostra e solução aquosa para ambos os analitos são semelhantes e a calibração pode ser feita com solução aquosa.

Também é importante enfatizar, que nas condições otimizadas do programa de temperatura, não foi verificado fundo estruturado oriundo de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, dentro da janela espectral monitorada. Este comportamento pode ser verificado a partir do espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Fe em 232,036 nm apresentado anteriormente (Figura 11).

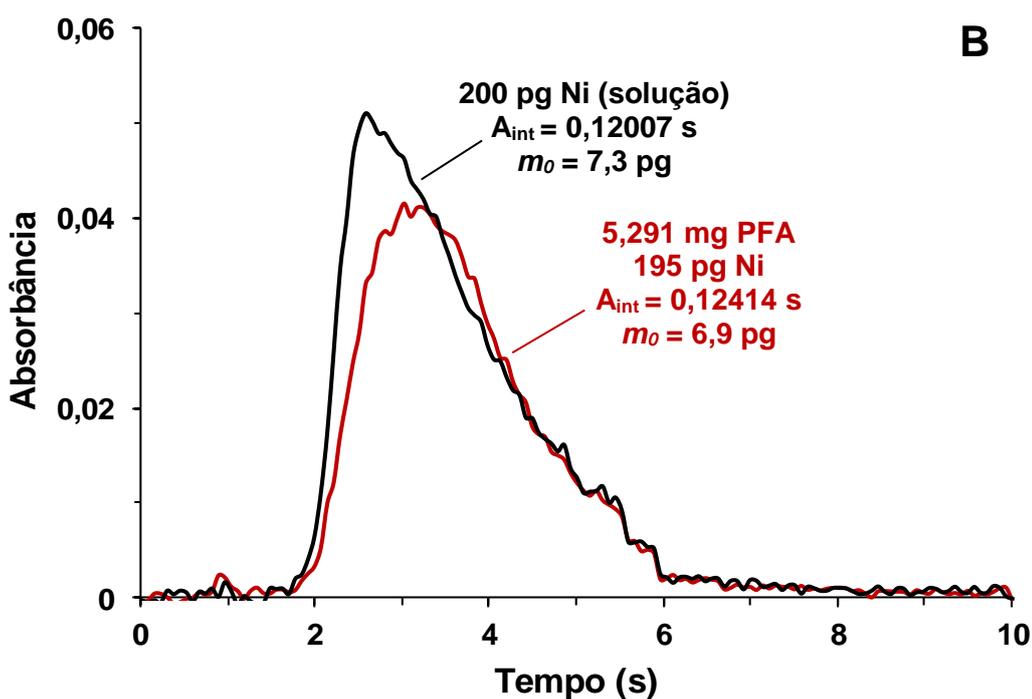
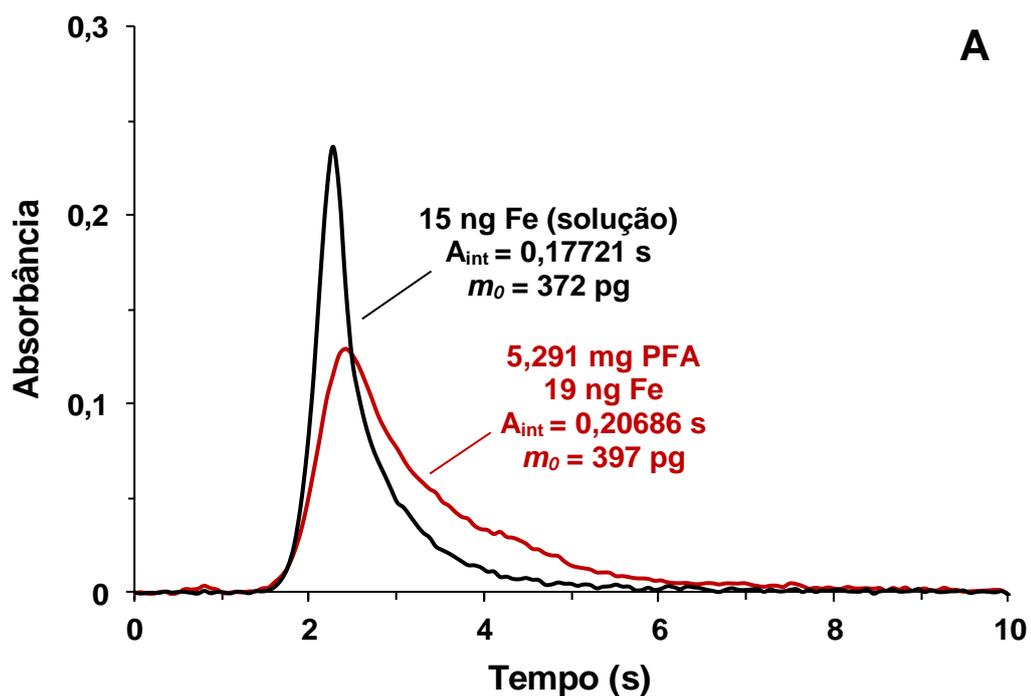


Figura 17 - Sobreposição de sinais transientes utilizando 5,291 mg de PFA (—) e soluções de referência (—) com 15 ng de Fe (232,036 nm) e 200 pg de Ni (232,003 nm). Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.

5.3.3 Desempenho analítico

A determinação de Fe e Ni nas amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM foram feitas utilizando calibração com soluções de referência aquosas preparadas em HNO₃ 0,5%. Como discutido na Revisão da Literatura (*item 3.3.2*), a técnica de HR-CS AAS permite avaliar o volume seletivo do perfil de absorção, reduzindo a sensibilidade da determinação, aumentando a faixa linear de calibração. O procedimento considera *i*) o sinal integrado a partir das asas da linha analítica, o que corresponde aos pixels mais afastados do pixel central (CP) ou *ii*) a integração do CP somados os dois (CP ± 1) ou quatro (CP ± 2) pixels adjacentes. Desta forma, em uma única medição, é possível obter curvas de calibração com sensibilidades e faixas de calibração distintas, permitindo determinar concentrações variáveis em GF AAS (HEITMANN, *et al.*, 2007). As linhas de ressonância avaliadas para a determinação de Fe (232,036 nm) e Ni (232,003 nm) apresentam sensibilidades proporcionais às concentrações dos elementos nas amostras analisadas. Portanto, não foi necessário avaliar o sinal integrado a partir das asas das linhas analíticas a fim de reduzir a sensibilidade para nenhuma das amostras. Entretanto, a faixa linear foi investigada utilizando CP, CP ± 1 e CP ± 2 como formas de avaliação do sinal. As curvas de calibração estão mostradas na Figura 18.

As faixas lineares foram avaliadas entre 3,0 e 75 ng para a linha secundária do Fe (232,036 nm) e entre 20 e 500 pg para a linha principal do Ni (232,003 nm). Entretanto, as faixas lineares foram de 3,0 a 45 ng para Fe e de 20 a 300 pg para Ni. É importante salientar, que as faixas lineares foram consideradas adequadas quando os valores de R² foram superiores a 0,990. Observa-se através das curvas de calibração da Figura 18, que há um decréscimo gradual na linearidade com o aumento do número de pixels utilizados para a integração do sinal de absorção para o Fe, sem prejuízo para a linearidade de nenhuma das formas de avaliação de sinal. Os valores de absorbância integrada para as amostras foram compatíveis com o modo de avaliação de sinal utilizando o pixel central somado aos dois pixels adjacentes (CP ± 1).

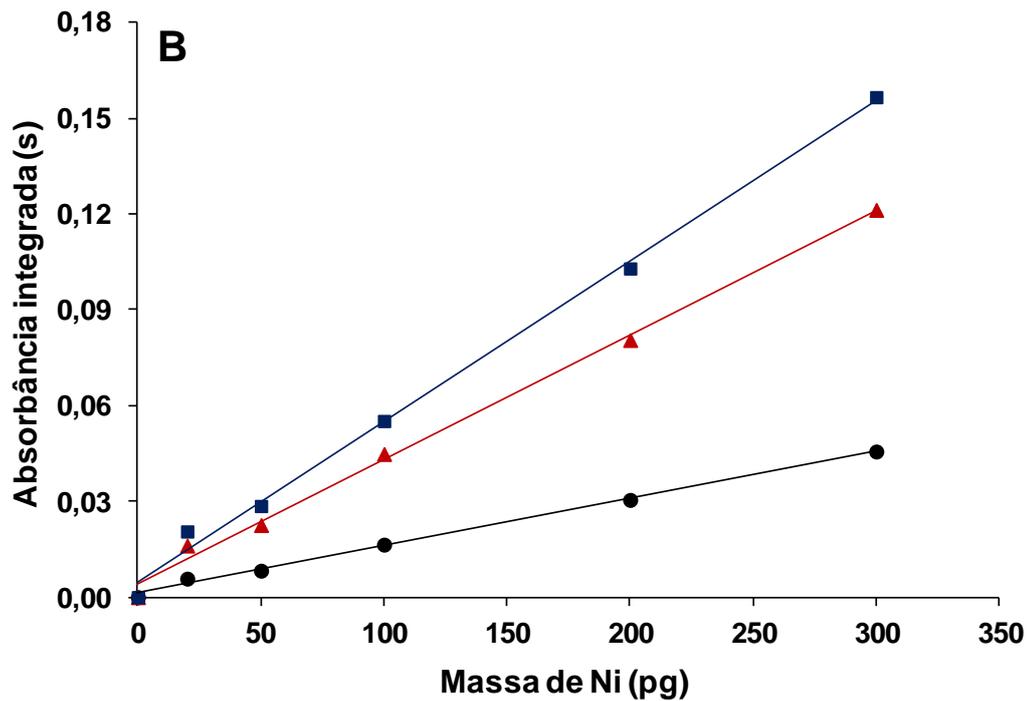
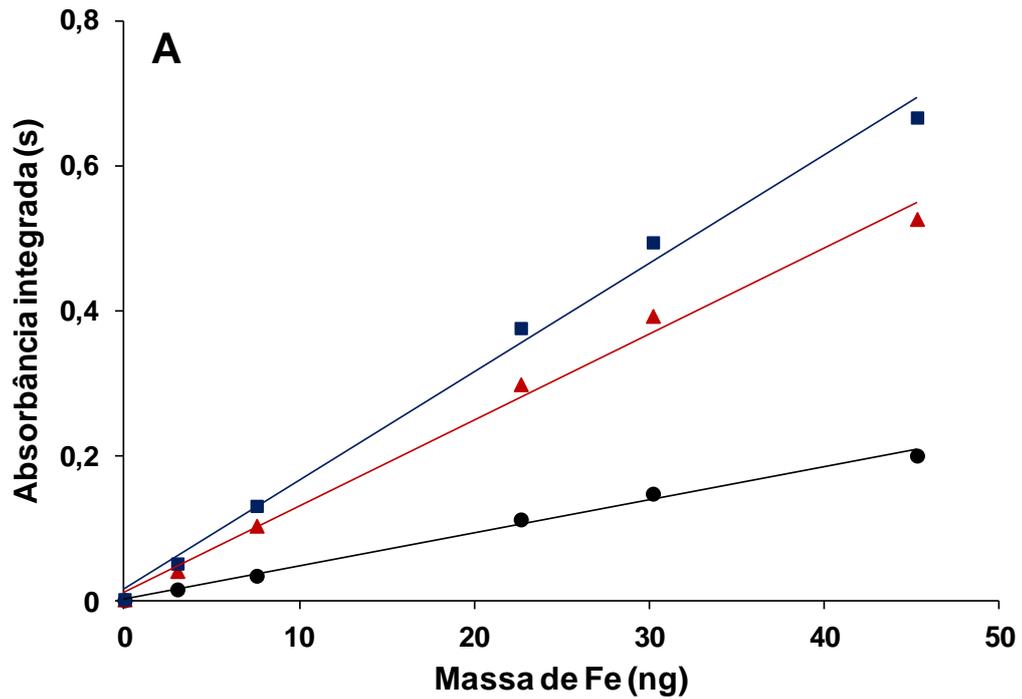


Figura 18 - Curvas de calibração para soluções de referência aquosas de (A) Fe em 232,036 nm e (B) Ni em 232,003 nm, utilizando diferentes formas de avaliação do sinal: (■) CP ± 2; (▲) CP ± 1 e (●) CP. Condições: 800 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 50 s e 2300 °C de atomização.

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para esta condição foram 0,9932 e 0,9960 para Fe e Ni, respectivamente. Os resultados para a determinação de Fe e Ni nos fluoropolímeros estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados para a determinação simultânea de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) e Ni (ng g^{-1}) em amostras de fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, $n = 4$).

Amostras	SS-HR-CS GF AAS		MIC/ICP-MS		MIC/ICP OES	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
PFA	3,53 \pm 0,35	36,9 \pm 2,3	3,67 \pm 0,34	41,3 \pm 6,4	3,90 \pm 0,14	< 92
FEP	6,19 \pm 0,21	73,8 \pm 13,6	5,60 \pm 0,40	74,5 \pm 5,4	5,93 \pm 0,31	< 92
PTFE-TFM 1	12,4 \pm 0,9	78,2 \pm 13	11,4 \pm 1,2	78,5 \pm 12	12,2 \pm 1,0	< 92
PTFE-TFM 2	21,1 \pm 1,5	163 \pm 22	ND	ND	ND	ND

ND = não determinado

A concentração de Fe e Ni determinada por SS-HR-CS GF AAS apresentou boa exatidão na comparação com os métodos de referência empregando ICP-MS e ICP OES, ambos precedidos de decomposição por MIC. Os resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS estiveram compreendidos entre 3,53 e 21,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Fe (RSDs inferiores a 10%) e entre 36,9 e 163 ng g^{-1} para Ni (RSDs inferiores a 18%). Na comparação com os valores de referência, as concordâncias estiveram entre 96 e 110% para Fe e entre 90 e 99% para Ni, sem diferença significativa ($p > 0,05$).

A amostra PTFE-TFM 2 não foi analisada pelos métodos de referência devido a quantidade limitada de amostra. É importante enfatizar que a decomposição por MIC utiliza massas de amostra de cerca de 500 mg, enquanto que os métodos baseados na análise direta de sólidos permitem o emprego de massas de amostra que podem variar entre 0,5 e 10 mg para este tipo de amostra. Esta pode ser considerada uma das vantagens na comparação entre a SS-HR-CS GF AAS e os métodos de referência (MIC/ICP-MS e MIC/ICP OES). Para MIC, foram avaliadas massas de amostra de 300 e 500 mg e ambas as condições forneceram digeridos aparentemente límpidos e sem resíduos de combustão incompleta no interior dos

frascos de quartzo. Desta forma, o uso de 500 mg de amostra e HNO₃ concentrado (solução absorvedora) foram considerados adequados para as análises, uma vez que o RCC dos digeridos foi inferior a 1% nestas condições. Também houve a tentativa de determinação de Fe nas amostras de PFA empregando NAA como método de referência. No entanto, a concentração foi abaixo do LOD (3,5 µg g⁻¹). Os LODs dos métodos utilizados neste trabalho estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Limites de detecção do método proposto e dos métodos de referência para a determinação de Fe e Ni.

Método	Fe (µg g ⁻¹)	Ni (ng g ⁻¹)
SS-HR-CS GF AAS	0,22	9,6
MIC/ICP-MS	0,29	28
MIC/ICP OES	0,95	92
NAA	3,5	ND

ND = não determinado

Os valores de LOD e limite de quantificação (LOQ) foram definidos como 3 e 10 vezes o desvio padrão de dez medições do branco, dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração, respectivamente. Na técnica de SS-HR-CS GF AAS, os valores em absorbância integrada para o branco foram obtidos através da pesagem e aplicação do programa de temperatura otimizado com plataforma vazia, na presença de H₂ na pirólise. Para o cálculo do LOD, foi considerada a máxima massa de amostra que foi pesada na plataforma (10 mg), sem prejuízo na exatidão dos resultados. Os LODs e LOQs foram de 0,221 e 0,664 µg g⁻¹ para Fe e 9,6 e 32 ng g⁻¹ para Ni, respectivamente. Esta significativa diferença entre os LODs e LOQs para Fe e Ni está relacionada com a baixa sensibilidade relativa (1,4%) da linha secundária do Fe (232,036 nm) utilizada para quantificação. Entretanto, os LODs foram adequados para as faixas de concentração de ambos os analitos nas amostras analisadas e inferiores aos LODs obtidos pelos métodos de referência. As sensibilidades das curvas de calibração foram de 0,0119 s ng⁻¹ para Fe e 0,0004 s pg⁻¹ para Ni. A *m*₀, calculadas considerando a massa de analito correspondente a 0,0044 s de absorbância integrada, foram de 0,370 ± 0,004 ng e 7,61 ± 0,18 pg para

Fe e Ni, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os informados na literatura para as linhas de ressonância investigadas neste trabalho (GÓMEZ-NIETO, *et al.*, 2013, LEPRI, *et al.*, 2010, WELZ, *et al.*, 2005).

5.3.4 Avaliação da massa de amostra

A massa de amostra introduzida no tubo de grafite é um parâmetro importante na análise direta de sólidos, pois pode comprometer a exatidão e/ou a precisão do método. Valores de massa de amostra muito baixos ou muito elevados podem fornecer resultados errôneos, mesmo estando compreendidos entre a faixa linear da curva de calibração. Alguns autores têm reportado a superestimação de resultados para valores de massa de amostra muito baixos e a subestimação dos resultados para valores de massa de amostra muito elevados (BELARRA, *et al.*, 1997).

O efeito da massa de amostra na concentração de Fe e Ni foi avaliado entre 1,119 e 5,984 mg de PFA, pois valores superiores a 5,984 mg de amostra excederam a faixa linear, assim como valores inferiores a 1 mg estiveram muito próximos do primeiro ponto da curva de calibração, fornecendo resultados com RSDs de até 55%. Os resultados estão mostrados na Tabela 8 e na Figura 19.

Tabela 8 - Avaliação da massa de amostra para a determinação de Fe e Ni por SS-HR-CS GF AAS (n = 23).

Intervalo de massa (mg)	Número de medições (n)	Concentração média de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)	Concentração média de Ni (ng g^{-1})	RSD (%)
1,132 - 1,843 (A)	5	$3,84 \pm 0,42$	11	$38,1 \pm 2,1$	5
2,189 - 2,999 (B)	5	$3,48 \pm 0,51$	15	$38,5 \pm 5,4$	14
3,216 - 3,744 (C)	5	$4,04 \pm 0,33$	8	$38,8 \pm 3,5$	9
4,084 - 4,549 (D)	4	$3,73 \pm 0,27$	7	$35,3 \pm 3,7$	11
5,064 - 5,984 (E)	4	$3,94 \pm 0,33$	8	$35,4 \pm 4,4$	12

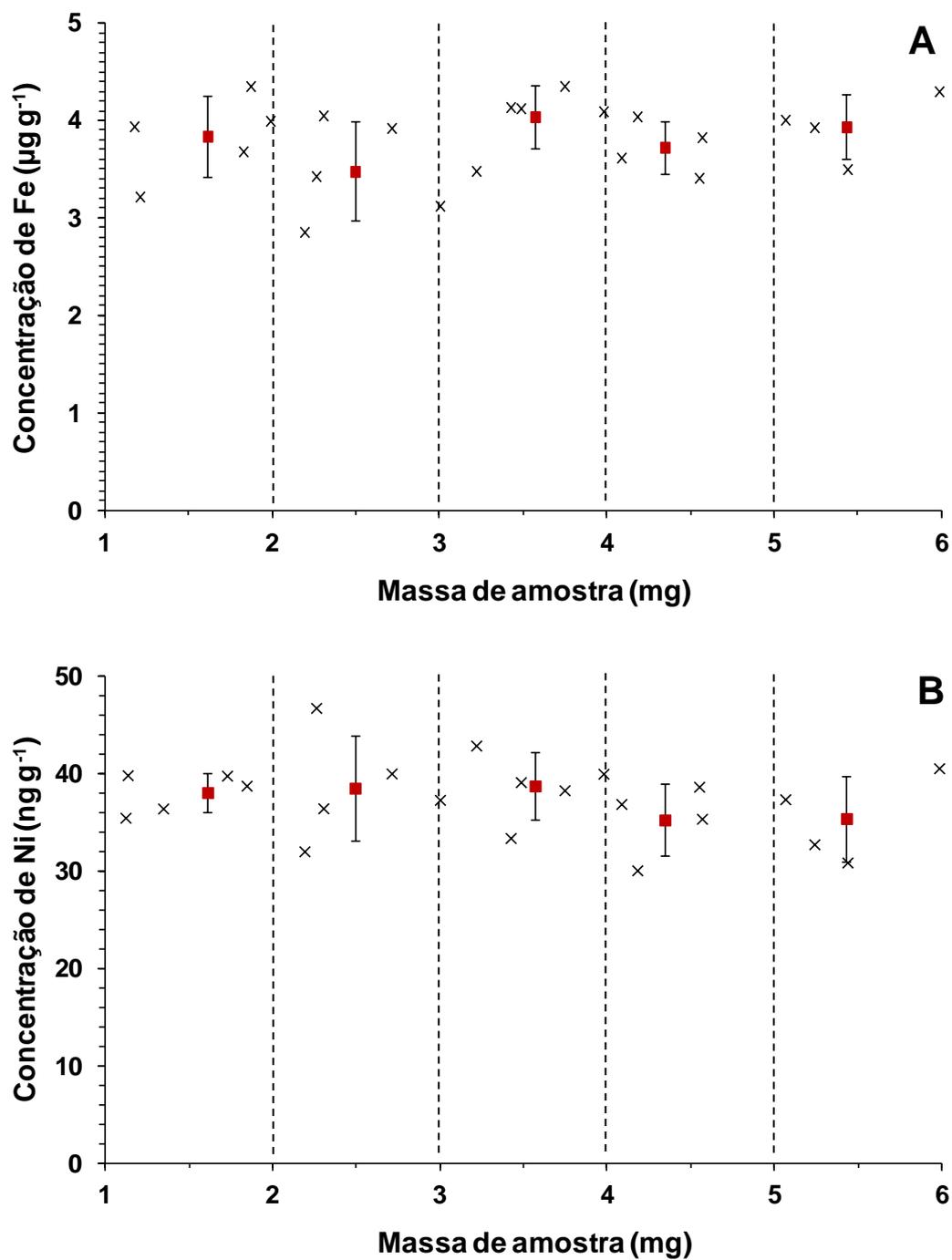


Figura 19 - Efeito da massa de amostra na concentração de Fe e Ni. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 23 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.

Os resultados foram avaliados através de 23 medições divididas em 5 grupos (Tabela 8), em intervalos de 1 mg de amostra, a fim de determinar uma faixa de massa de amostra na qual é possível quantificar Fe e Ni nos fluoropolímeros com exatidão. A avaliação dos resultados foi feita através da ANOVA, utilizando o teste de *Tukey-Kramer* (95% de intervalo de confiança), como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para a determinação simultânea de Fe e Ni por HR-CS GF AAS.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F _{cal} ^a	p
<i>Fe</i>					
Tratamentos	4	0,9057	0,2264	1,564	0,2266
Resíduo	18	2,606	0,1448	-	-
Total	22	3,511	-	-	-
<i>Ni</i>					
Tratamentos	4	51,933	12,983	0,9423	0,4622
Resíduo	18	248	13,778	-	-
Total	22	3,511	-	-	-

^a F_{cal}: valor de F calculado; F_{tab}: valor de F tabelado (2,93) para 95% de intervalo de confiança.

A partir da ANOVA, foi possível observar que não existe diferença significativa ($F_{cal} < F_{tab}$) entre os intervalos de massa avaliados, assumindo a equidade entre os valores de desvio padrão, tanto para Fe quanto para Ni, considerando um intervalo de confiança de 95%. Da mesma forma, a partir do teste de *Tukey-Kramer*, foi possível observar que não há diferença significativa ($p > 0,05$) entre nenhum dos grupos avaliados. Geralmente, é comum haver diferença significativa principalmente entre os limites inferior e superior ao empregar métodos de análise direta de sólidos. No entanto, os resultados foram semelhantes entre 1 e 6 mg de amostra, mostrando que esta faixa pode ser considerada adequada para a determinação de Fe e Ni em fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS, sem prejuízo para a exatidão dos resultados.

5.4 Determinação de Mg

5.4.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

Inicialmente, foi avaliada a possibilidade de utilização da linha de ressonância principal do Mg em 285,213 nm. No entanto, foram obtidos valores elevados de absorbância integrada (de até 7 s) utilizando cerca de 2 mg de amostra, 800 °C de pirólise (durante 50 s) e 2000 °C de atomização. Além disso, devido ao Mg ser um elemento abundante, foram observados problemas de contaminação dos reagentes nos brancos e nas soluções de referência. Portanto, a avaliação das temperaturas de pirólise e atomização foi feita utilizando a linha de ressonância secundária em 202,582 nm (4,3% de sensibilidade relativa). Na Figura 19, estão mostradas as curvas de pirólise para Mg para a amostra e solução de referência.

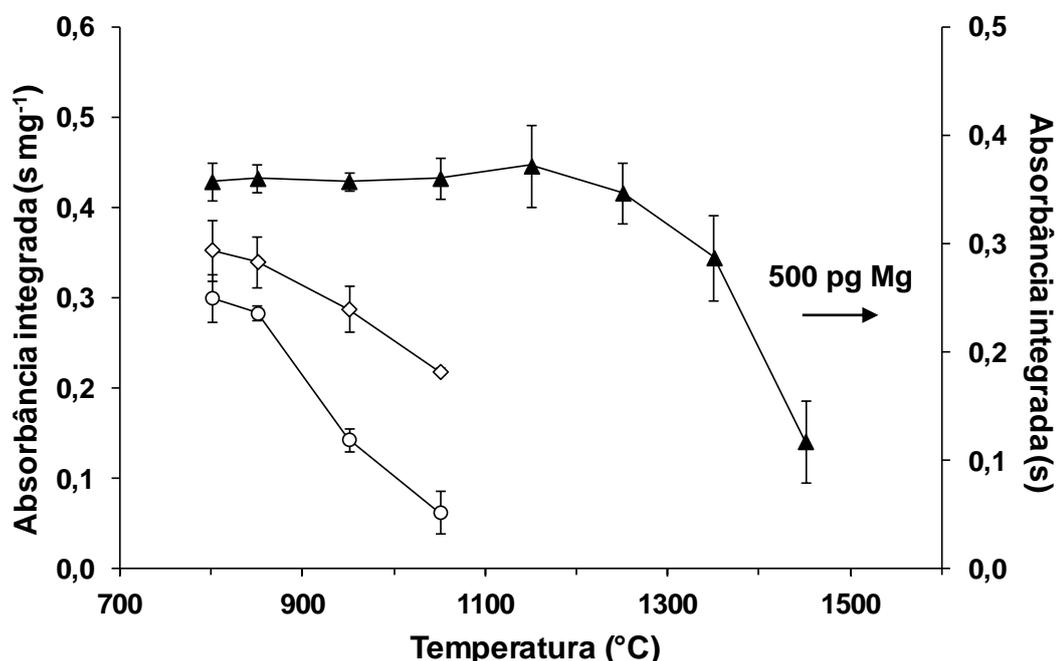


Figura 20 - Curvas de pirólise para Mg utilizando PFA (○); PFA + 5 µg de Pd (◇) e solução de referência (500 pg) (▲). Condições: 2000 °C de atomização e pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

As curvas de pirólise foram avaliadas a partir de 800 °C, pois em temperaturas inferiores, ainda permanecem resíduos de amostra na plataforma durante a atomização, mesmo utilizando 50 s durante a pirólise, inviabilizando as medições nesta faixa de temperatura. Este efeito é o mesmo discutido anteriormente para Fe e Ni, pois em temperaturas superiores a 800 °C, os valores e absorbância integrada começam a diminuir utilizando apenas a amostra. Com o objetivo de tentar aumentar a estabilidade térmica do analito, foi avaliado Pd como modificador químico, mas houve a mesma redução do sinal analítico para a amostra em temperaturas superiores a 800 °C. Ao comparar a curva de pirólise para 500 pg de solução de referência de Mg (Figura 20, eixo das ordenadas localizado à direita), é possível notar o efeito da matriz na volatilização do analito, pois os valores de absorbância integrada permanecem estáveis ($p > 0,05$) até 1250 °C utilizando apenas solução aquosa. Com o objetivo de eliminar esta interferência, também foi avaliado H₂ durante a pirólise (Figura 21).

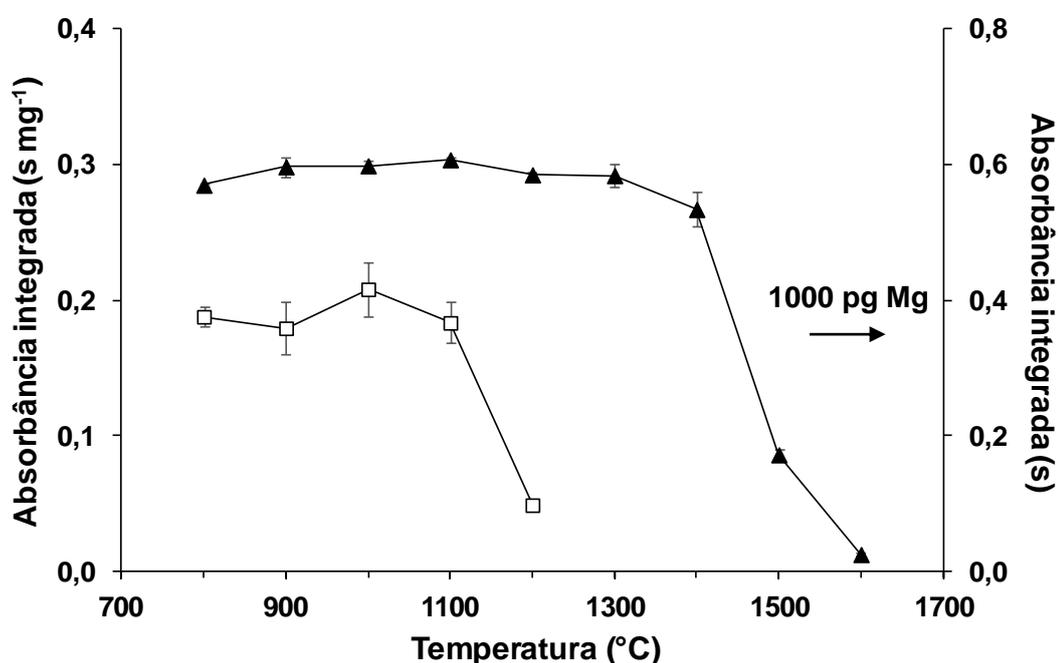


Figura 21 - Curvas de pirólise para Mg utilizando PFA com H₂ (□) e solução de referência (1000 pg) (▲). Condições: 2000 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

As curvas de pirólise para a amostra e soluções de referência na presença de H₂ como gás adicional, foram avaliadas entre 800 e 1600 °C, com 100 s de permanência na pirólise. É importante salientar que o tempo de permanência foi aumentado com o objetivo de garantir a eliminação total da matriz, principalmente para maiores valores de massa de amostra. O efeito do H₂ como modificador propiciou um aumento na estabilidade térmica para Mg na presença da matriz, pois os valores de absorvância integrada não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) na faixa entre 800 e 1100 °C. Quando H₂ não foi utilizado, as perdas começaram a ocorrer a partir de 850 °C (Figura 20). Esta faixa mais ampla de estabilidade térmica é importante para estabelecer a temperatura de pirólise ideal, pois não há garantia de que a sensibilidade do analito não será afetada ao utilizar 800 °C na ausência de H₂. Na comparação entre as curvas de pirólise para amostra e solução de referência de Mg (Figura 21, eixo das ordenadas localizado à direita), ambas na presença de H₂, é possível visualizar o efeito da matriz na volatilidade do Mg, o qual permaneceu estável até 1400 °C. Além disso, houve uma redução significativa dos RSDs utilizando H₂, principalmente para a solução de referência. Desta forma, 900 °C foi escolhida como temperatura de pirólise.

As curvas de atomização foram avaliadas entre 1600 e 2500 °C para a amostra e solução de referência com 1000 pg de Mg, utilizando 900 °C de pirólise, na presença de H₂, como mostrado na Figura 22. Na curva de atomização para solução, não houve diferença significativa ($p>0,05$) entre 1700 e 2000 °C com relação aos valores de absorvância integrada, sendo estas as maiores intensidades de sinal obtidas dentro da faixa de temperatura avaliada. Na comparação com a curva de pirólise para a amostra, os maiores valores de absorvância integrada foram obtidos entre 1900 e 2400 °C ($p>0,05$). Desta forma, 2000 °C (RSD de 12%) foi escolhida como temperatura de atomização.

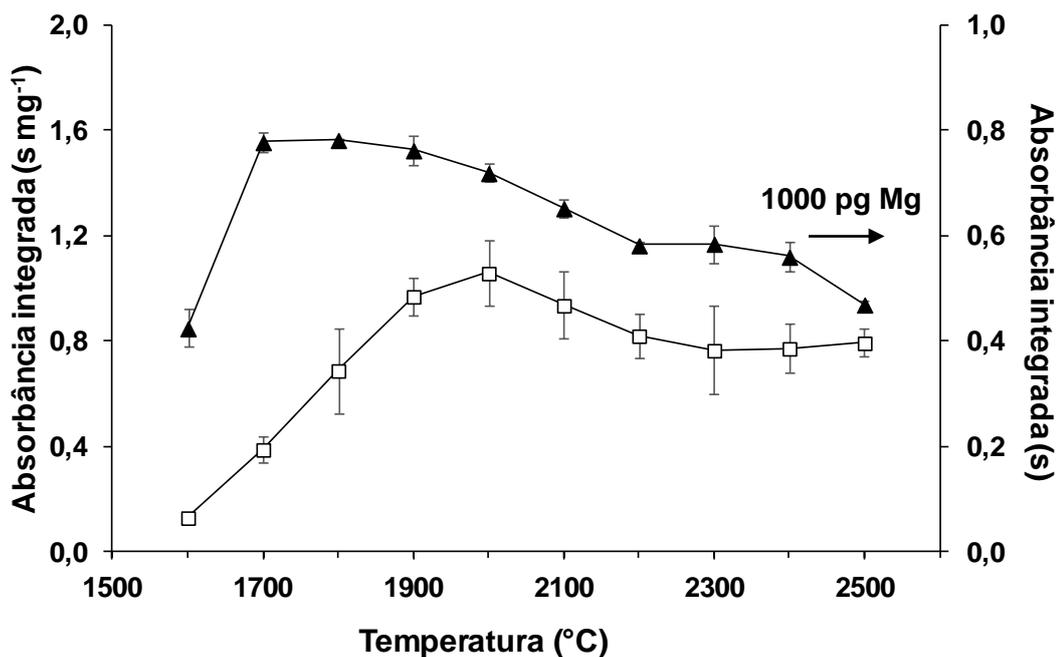


Figura 22 - Curvas de atomização para Mg utilizando PFA com H₂ (□) e solução de referência (1000 pg) (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

Foi observado um efeito interessante durante a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, com perfis de absorção significativamente distintos para a solução de referência e para a amostra de PFA. Na Figura 23, estão mostrados os sinais transientes sobrepostos para 300 pg de solução de Mg e 0,891 mg de PFA, com temperatura de atomização de 2000 °C. Para solução, a atomização ocorre com um sinal de aproximadamente 2 s de extensão, logo no primeiro segundo da etapa de medição. Na presença da matriz, o analito é atomizado a partir de 2 s com um pulso de absorção de aproximadamente 2,5 s, com um sinal mais alargado em comparação à solução. Este efeito evidencia que o Mg é liberado para a fase vapor de maneira mais lenta, estando mais fortemente ligado à matriz, em comparação com a solução, o que sugere que a decomposição térmica do PFA ocorre de maneira gradual. Isso pode ser atribuído à formação de MgF₂ na fase vapor na temperatura de atomização (2000 °C), pois a temperatura de ebulição do MgF₂ (2227 °C) é superior à do Mg (1090 °C), o que sugere uma redução na cinética de

liberação do analito da matriz para a fase vapor, resultando em uma atomização tardia, quando comparada à atomização do analito a partir da solução. Além disso, a relativamente alta energia de dissociação da ligação F-Mg ($110 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) torna o analito mais refratário com relação à solução (LIDE, 2005). Um efeito semelhante tem sido relatado na literatura para a determinação de Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Zn e Zr em ligas de cobre por ETV-ICP OES, utilizando modificadores orgânicos à base de flúor (CHF_3) para a liberação seletiva dos analitos. Os autores reportaram uma variação temporal semelhante à verificada neste trabalho na liberação do Mg, além de ocorrer em temperaturas superiores às dos demais elementos (HASSLER, *et al.*, 2011).

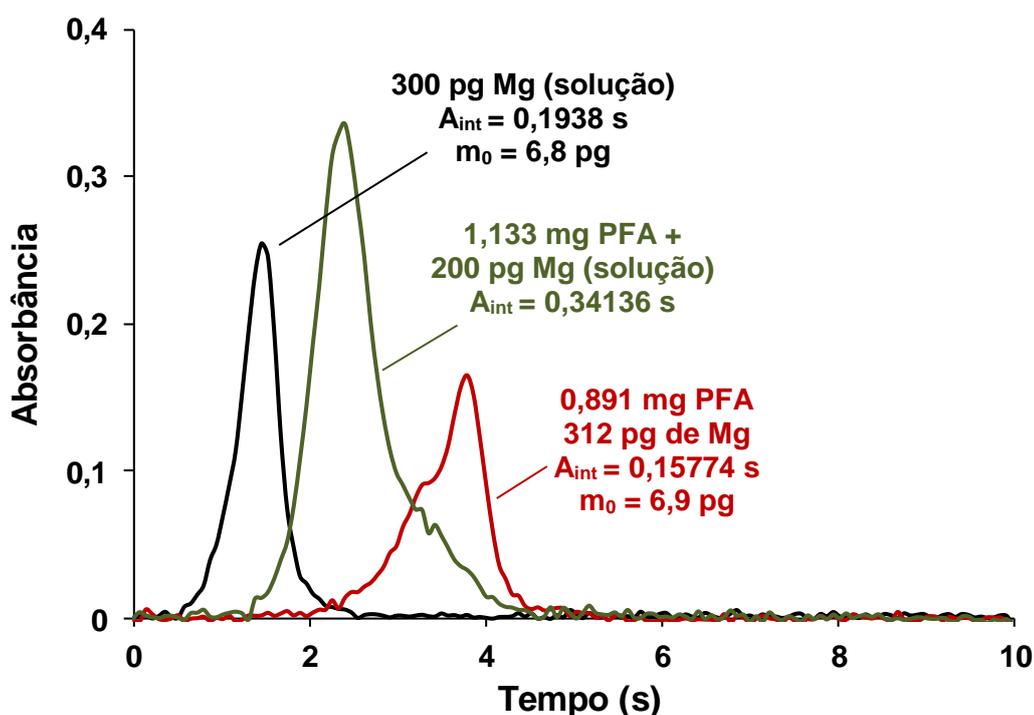


Figura 23 - Sobreposição de sinais transientes para o Mg em 202,582 nm utilizando 0,891 mg de PFA (—), solução de referência (300 pg) (—) e 1,133 mg de PFA + 200 pg de Mg (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização.

Para confirmar este comportamento, foi feita a adição de 200 pg de Mg em 1,133 mg de PFA (Figura 23). O sinal transiente inicia em 1,5 s com um pulso de absorção de aproximadamente 3 s. O perfil de absorção ocorre exatamente entre os sinais transientes obtidos para a amostra e solução de referência, evidenciando os dois efeitos. Obviamente, é desejável a obtenção de perfis de absorção semelhantes para amostra e solução ao empregar a técnica de SS-HR-CS GF AAS, pois a calibração com solução aquosa é um procedimento significativamente mais simples. Entretanto, é comum ocorrer diferenças nos mecanismos de liberação dos analitos para a fase vapor nas amostras e soluções de referência. Porém, se existe um controle de temperatura efetivo do forno de grafite durante a atomização, as absorbâncias integradas dos perfis de absorção podem ser comparadas (RESANO, *et al.*, 2014). A sobreposição dos perfis de absorção também foi feita para as demais amostras (FEP e PTFE-TFM) analisadas neste trabalho, incluindo a amostra de PFA, como mostrado na Figura 24.

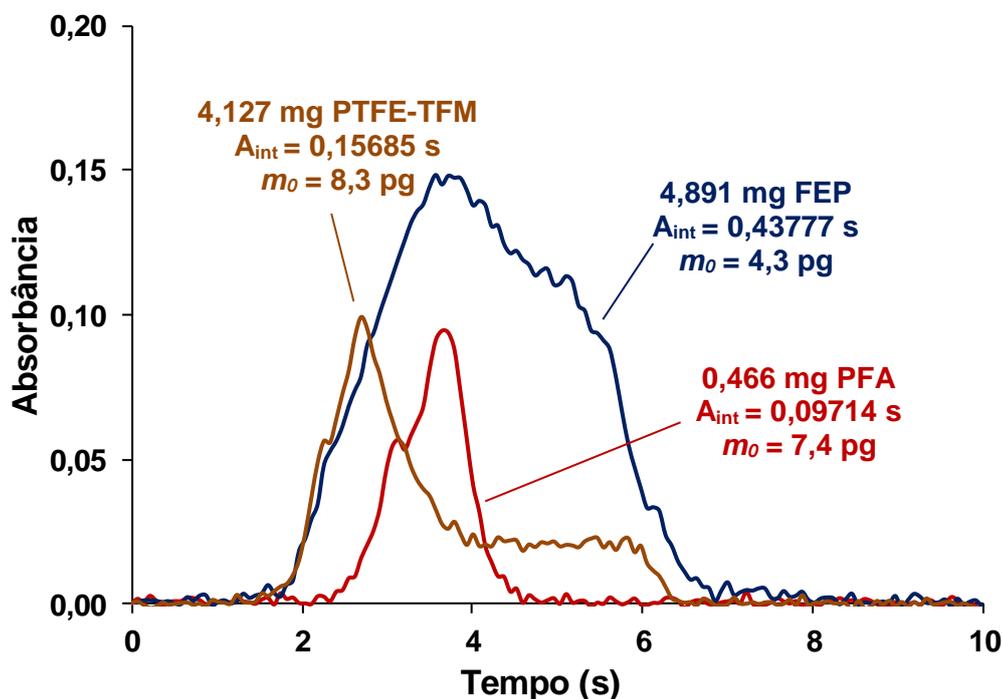


Figura 24 - Sobreposição de sinais transientes para Mg em 202,852 nm 0,466 mg de PFA (—), 4,891 mg de FEP (—) e 4,127 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização.

A partir da Figura 24, percebe-se que os perfis de absorção das amostras diferem com relação à extensão dos seus sinais transientes. Entretanto, é importante salientar que a diferença entre a massa de amostra e concentração dos analitos pode tornar este efeito mais ou menos pronunciado. Outro fato interessante é que os sinais transientes apresentaram comportamento semelhante com relação ao tempo em que se dá o início da atomização (a partir de 2 s), evidenciando que a cinética de liberação tardia do analito ocorre também para as demais amostras. Embora exista esta diferença entre os sinais de absorção, os valores de m_0 das amostras foram similares aos da solução, exceto para a amostra de FEP. Adicionalmente, não foi identificado fundo estruturado oriundo de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina dentro da janela espectral monitorada (Figura 25). Desta forma, a calibração do espectrômetro foi feita utilizando soluções de referência aquosas.

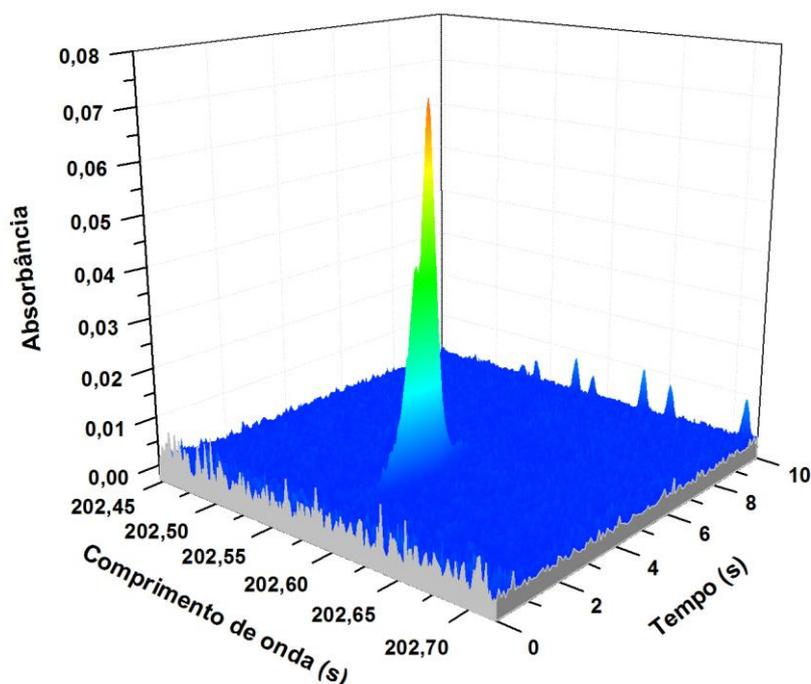


Figura 25 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha secundária do Mg em $202,582 \pm 0,2$ nm, utilizando 0,891 mg de PFA. Condições: 900 °C de pirólise com $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de H_2 na pirólise durante 100 s e 2000 °C de atomização.

5.4.2 Desempenho analítico

A determinação de Mg foi feita utilizando calibração com soluções de referência aquosas em HNO₃ 0,5% em amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM. Durante as determinações, os valores de absorvância integrada das amostras foram compatíveis com o modo de avaliação de sinal utilizando CP \pm 1. A faixa linear foi avaliada entre 50 e 15000 pg para a linha de ressonância secundária do Mg (202,582 nm). No entanto, a faixa linear ficou restrita entre 50 e 500 pg, R² de 0,9950 (Figura 26). Os resultados provenientes da determinação de Mg nos fluoropolímeros pelo método proposto e pelos métodos de referência estão mostrados na Tabela 10.

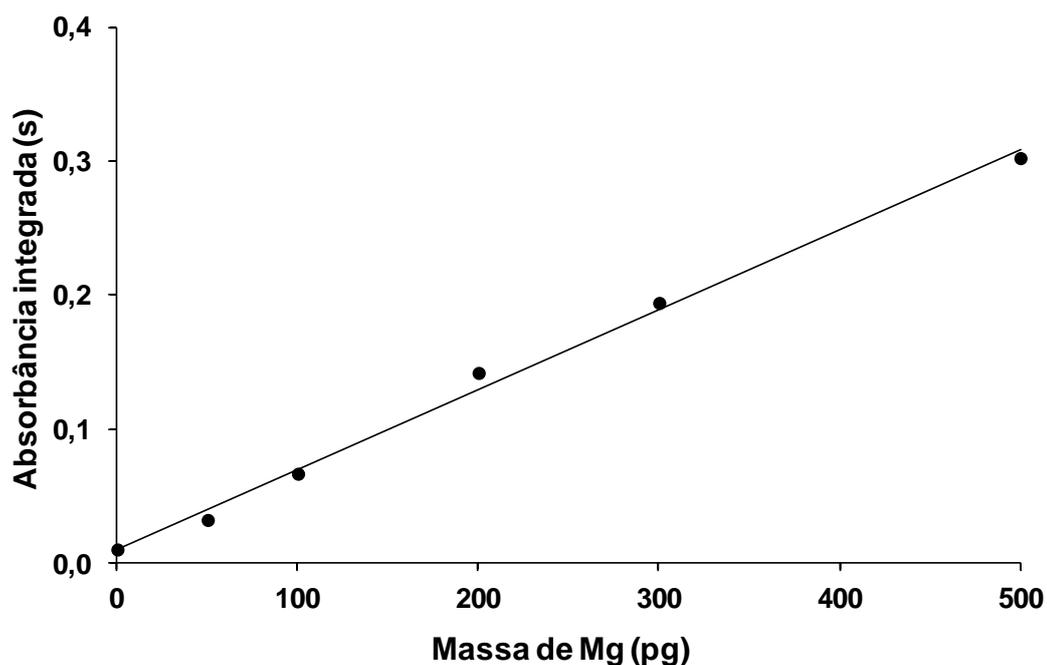


Figura 26 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Mg em 202,582 nm utilizando o modo de avaliação de sinal CP \pm 1. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ durante 100 s e 2000 °C de atomização.

Tabela 10 - Resultados para a determinação de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, $n = 4$).

Amostras	SS-HR-CS GF AAS	MIC/ICP-MS	MIC/ICP OES
PFA	0,328 \pm 0,046	0,370 \pm 0,049	0,371 \pm 0,0098
FEP	0,065 \pm 0,009	< 0,09	< 0,14
PTFE-TFM 1	0,072 \pm 0,013	< 0,09	< 0,14
PTFE-TFM 2	0,322 \pm 0,011	ND	ND

ND = não determinado

A concentração de Mg determinada por SS-HR-CS GF AAS esteve entre 0,065 e 0,322 $\mu\text{g g}^{-1}$ e apresentou boa exatidão na comparação com os resultados obtidos pelos métodos de referência empregando ICP-MS e ICP OES, ambos precedidos da decomposição das amostras por MIC. Os valores de RSD foram inferiores a 18%. Infelizmente, só foi possível fazer a comparação dos resultados com os métodos de referência para a amostra de PFA, pois a concentração para as amostras de FEP e PTFE-TFM 1 estiveram abaixo dos LODs para MIC/ICP-MS (0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$) e MIC/ICP OES (0,14 $\mu\text{g g}^{-1}$). Na comparação com os valores de referência, a concordância foi de 92%, sem diferença significativa ($p > 0,05$) entre as medições.

Os LODs foram adequados para a faixa de concentração das amostras analisadas e inferiores aos LODs obtidos pelos métodos de referência, os quais foram de 91 e 144 ng g^{-1} para MIC/ICP-MS e MIC/ICP OES, respectivamente. Os LODs e LOQs do método proposto foram de 8,0 e 22 ng g^{-1} , respectivamente. A sensibilidade da curva de calibração foi de 0,0006 s pg^{-1} , com m_0 de 6,8 \pm 0,35 pg para a linha de ressonância secundária do Mg (202,582 nm). Cabe salientar, que não foram encontrados valores de referência de m_0 na literatura para a linha secundária do Mg por HR-CS GF AAS.

4.4.3 Efeito da massa de amostra

O efeito da massa de amostra na concentração de Mg foi avaliada entre 0,25 e 8 mg de amostra. A concentração de Mg foi plotada como uma função da massa de amostra, como está mostrado na Figura 27. Os resultados também estão mostrados na Tabela 11, incluindo os intervalos de massa de amostra avaliados.

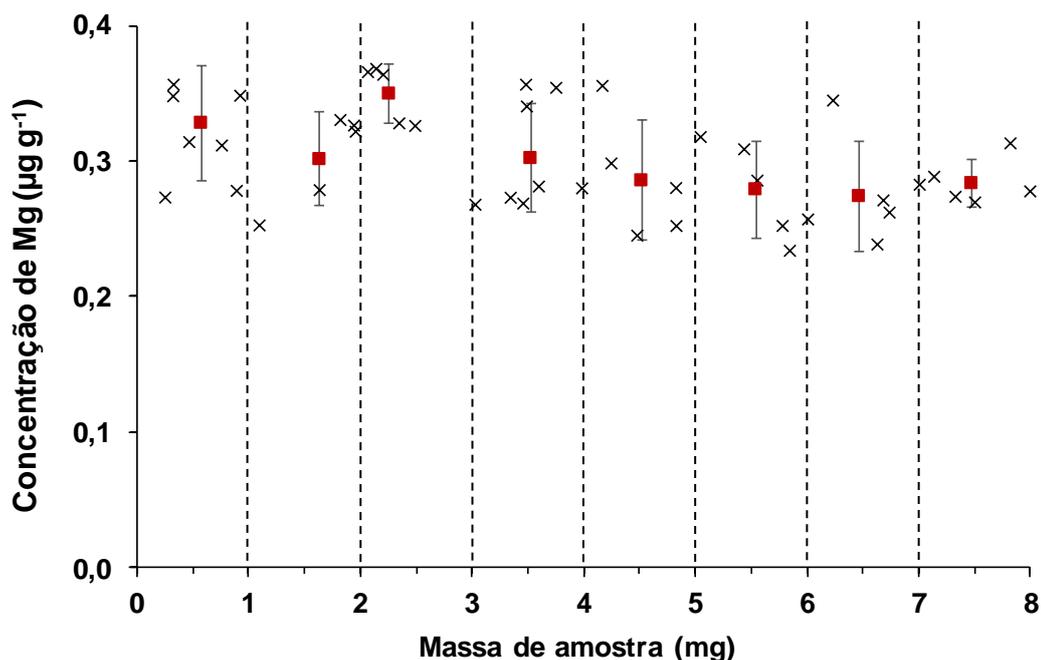


Figura 27 - Efeito da massa de amostra na concentração de Mg. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 47 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.

Os resultados foram avaliados através de 47 medições divididas em 8 grupos (Tabela 11), ou seja, a concentração de Mg foi investigada em intervalos de cerca de 1 mg de amostra. Este estudo foi feito com o objetivo de avaliar a faixa de massa de amostra em que é possível obter resultados com exatidão e precisão. Para isso, foi feita uma ANOVA, utilizando um teste de *Tukey-Kramer*, com 95% de intervalo de confiança, a fim de verificar a significância entre os intervalos de massa de amostra avaliados, como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Mg por SS-HR-CS GF AAS (n = 47).

Intervalo de massa (mg)	Número de medições (n)	Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
0,25 - 0,92 (A)	8	0,329 \pm 0,043	13
1,09 - 1,94 (B)	5	0,302 \pm 0,035	11
2,07 - 2,50 (C)	5	0,350 \pm 0,021	6
3,03 - 3,98 (D)	8	0,303 \pm 0,040	13
4,17 - 4,83 (E)	5	0,286 \pm 0,044	15
5,05 - 5,84 (F)	5	0,280 \pm 0,036	13
6,01 - 6,74 (G)	5	0,275 \pm 0,041	15
7,01 - 7,99 (H)	6	0,284 \pm 0,017	6

Após a aplicação da ANOVA, foi observado que existe diferença significativa ($F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$) entre os intervalos de massa, assumindo a equidade entre os valores de desvio padrão. Entretanto, o teste de *Tukey-Kramer* mostrou que esta diferença ocorre entre os grupos C (2-3 mg) e G (6-7 mg). Neste tipo de avaliação, é comum haver diferença significativa principalmente entre os limites inferior e superior do intervalo de massa avaliado, onde podem ocorrer super e subestimação dos resultados, respectivamente. Considerando que os resultados foram semelhantes entre 0,25 e 6 mg (intervalos de A a F), esta faixa foi considerada adequada para a determinação de Mg nos fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS.

Tabela 12 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para determinação de Mg por SS-HR-CS GF AAS.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F_{cal}	p
Tratamentos	7	26676	3811	2,87	0,0162
Resíduo	39	51781	1328	-	-
Total	46	78457	-	-	-

^a F_{cal} : valor de F calculado; F_{tab} : valor de F tabelado (2,25) para 95% de intervalo de confiança.

5.5 Determinação de Mn

5.5.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

A otimização das condições instrumentais do forno de grafite para a determinação de Mn foi feita utilizando a linha de ressonância principal em 279,4817 nm. As curvas de pirólise foram avaliadas entre 800 e 1300 °C para as amostras e soluções de referência na presença ou ausência de Pd e/ou vazão de H₂ como modificadores, como mostrado na Figura 28.

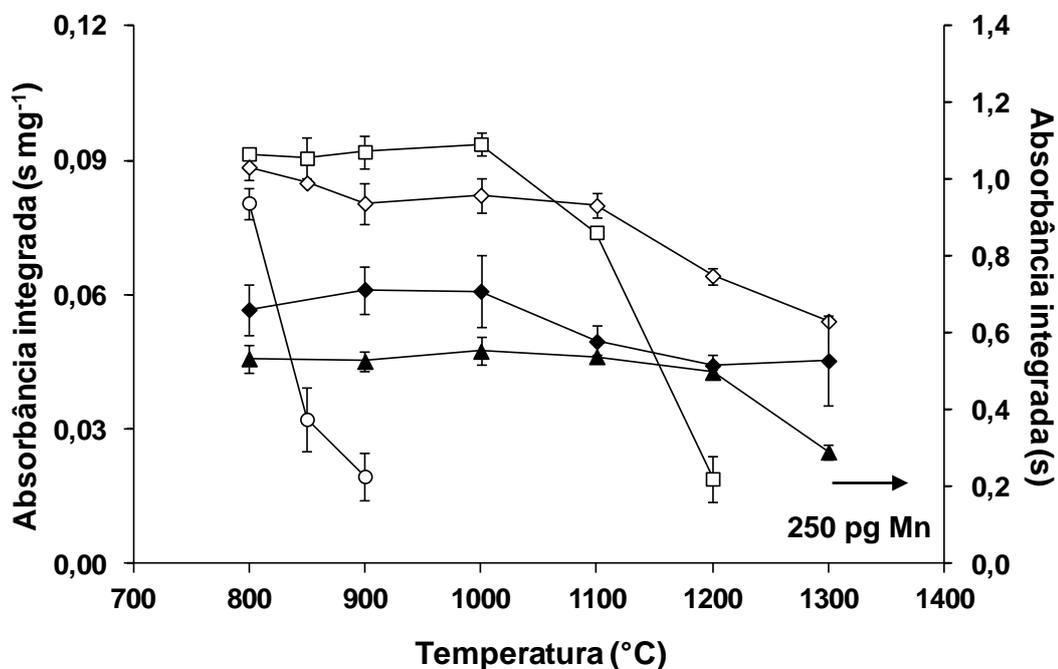


Figura 28 - Curvas de pirólise para Mn utilizando PFA + 5 µg de Pd (○); PFA com H₂ (□); PFA + H₂ + 5 µg de Pd (◇); solução de referência (250 pg) + H₂ (▲) e solução de referência (250 pg) + H₂ + 5 µg de Pd (◆). Condições: 2200 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

As interferências verificadas para Fe, Mg e Ni sem o uso de modificadores foram mais pronunciadas para o Mn. Com base na Figura 28, é possível perceber que na curva de pirólise para a amostra, mesmo na presença de Pd como modificador, a perda de sensibilidade inicia imediatamente a partir de 800 °C. Por outro lado, ao utilizar H₂ na etapa de pirólise, o analito permaneceu estável termicamente até 1000 °C. O uso simultâneo de Pd e H₂ na etapa de pirólise forneceu uma faixa de estabilidade térmica para o analito de até 1100 °C. Como discutido anteriormente, este efeito pode ser explicado pela redução do Pd²⁺ (solução) para Pd⁰ (estado fundamental) na presença de H₂ (RETTBERGE BEACH, 1989) e/ou pela eliminação do halogênio na sua forma ácida (L'VOV, 1978). Segundo Rettberg e Beach, 1989, a redução do Pd ocorre em aproximadamente 650 °C e este efeito também pode ser proveniente da decomposição térmica do tubo de grafite com redução do Pd pelo carbono na presença de H₂. Na comparação entre as curvas de pirólise para amostra e soluções de referência (Figura 28, eixo das ordenadas localizado à direita), foi possível verificar a interferência da matriz na volatilização do analito, pois na curva de pirólise para a solução na presença de H₂, o Mn permaneceu estável termicamente até 1200 °C, ou seja, 200 °C a mais que para a amostra. Embora o efeito sinérgico dos dois modificadores tenha sido efetivo na estabilização do analito, os RSDs foram muito elevados para a curva de pirólise para a solução na presença de H₂ e Pd. Além disso, a sensibilidade do Mn na curva de pirólise para a amostra na presença apenas de H₂ como modificador foi superior à curva de pirólise utilizando os dois modificadores. Na comparação entre as curvas de pirólise para a amostra e solução de referência na presença de H₂, não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de absorvância integrada na faixa entre 800 e 1000 °C para a amostra e entre 800 e 1200 °C para a solução. Portanto, 900 °C foi definida como temperatura de pirólise.

Considerando que o Mn é um elemento que pode estar presente em concentrações da ordem de ng g⁻¹ em fluoropolímeros, foram avaliados tempos de permanência de até 100 s, a fim de garantir a eliminação da matriz mesmo para maiores massas de amostra. Portanto, foram avaliadas novas curvas de pirólise utilizando 100 s de permanência, as quais estão mostradas na Figura 29.

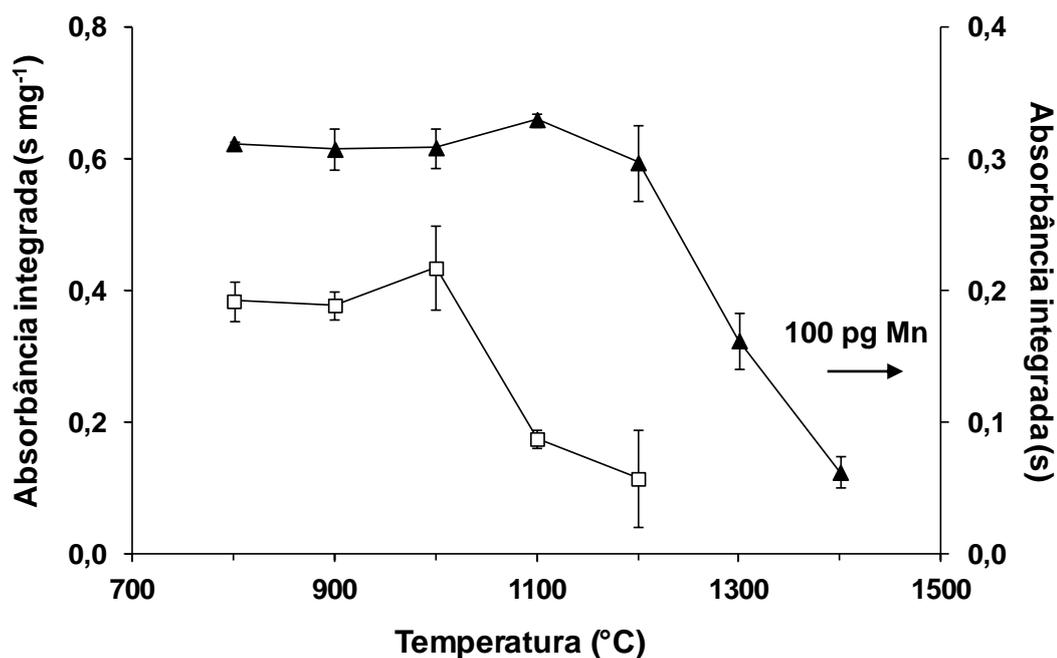


Figura 29 - Curvas de pirólise para o Mn utilizando PFA + H₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H₂ (▲). Condições: 2200 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

O uso de 100 s de tempo de permanência na pirólise apresentou praticamente o mesmo comportamento térmico das curvas de pirólise para a amostra e solução (com H₂) durante 50 s. A semelhança entre o comportamento das duas condições é vantajoso, pois o uso de 100 s na pirólise favorece a utilização de massas de amostra superiores, com efetiva eliminação da matriz, sendo possível utilizar valores de massa de amostra compatíveis com os baixos níveis de contaminação de Mn em fluoropolímeros. Portanto, 900 °C foi mantida como temperatura de pirólise. As curvas de atomização estão mostradas na Figura 30.

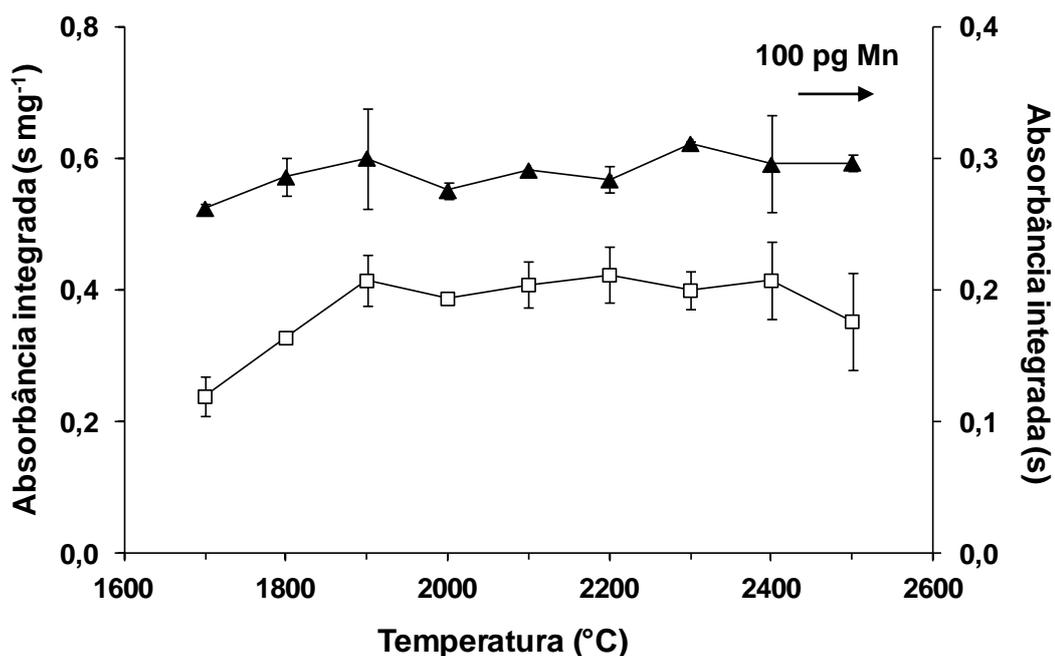


Figura 30 - Curvas de atomização para o Mn utilizando PFA + H₂ (□) e solução de referência com 100 pg de Mn + H₂ (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

Os perfis das curvas de atomização foram semelhantes para a amostra e solução de referência. Entretanto, houve uma redução nos valores de absorbância integrada em temperaturas inferiores a 1900 e 1800 °C para amostra e solução, respectivamente. No intervalo entre 1900 e 2500 °C, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) nos valores de absorbância integrada para a amostra. Da mesma forma, os valores de absorbância integrada foram bastante semelhantes para a solução entre 1800 e 2500 °C. Considerando os baixos RSDs (8,7% para amostra; 0,1% para solução), 2100 °C foi escolhida como temperatura de atomização. Os sinais transientes foram sobrepostos e estão mostrados na Figura 31.

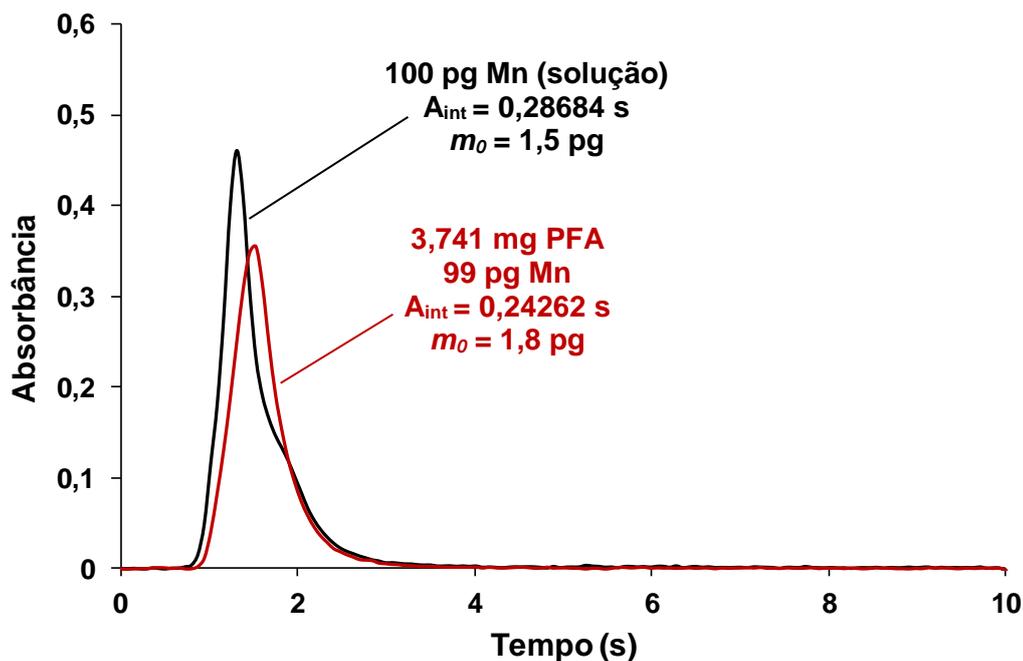


Figura 31 - Sobreposição de sinais transientes para Mn em 279,4817 nm utilizando 3,741 mg de PFA (—) e solução de referência (100 pg) (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização.

Após estabelecer as condições instrumentais, os sinais transientes foram sobrepostos, utilizando 3,741 mg de PFA (com cerca de 99 pg de Mn) e 100 pg de solução de referência de Mn, a fim de comparar os seus perfis de absorção. A atomização do Mn inicia logo no primeiro segundo de medição tanto para a amostra quanto para a solução com um pulso de absorção de aproximadamente 2 s para ambos. Isso mostra que a cinética de liberação do analito da amostra para a fase vapor ocorre de forma semelhante à solução. Além disso, as massas características foram semelhantes na comparação entre solução (1,5 pg) e amostra (1,8 pg), evidenciando que a calibração pode ser feita utilizando soluções de referência aquosas. Os sinais transientes para Mn também foram sobrepostos para as demais amostras de fluoropolímeros analisadas e estão mostrados na Figura 32.

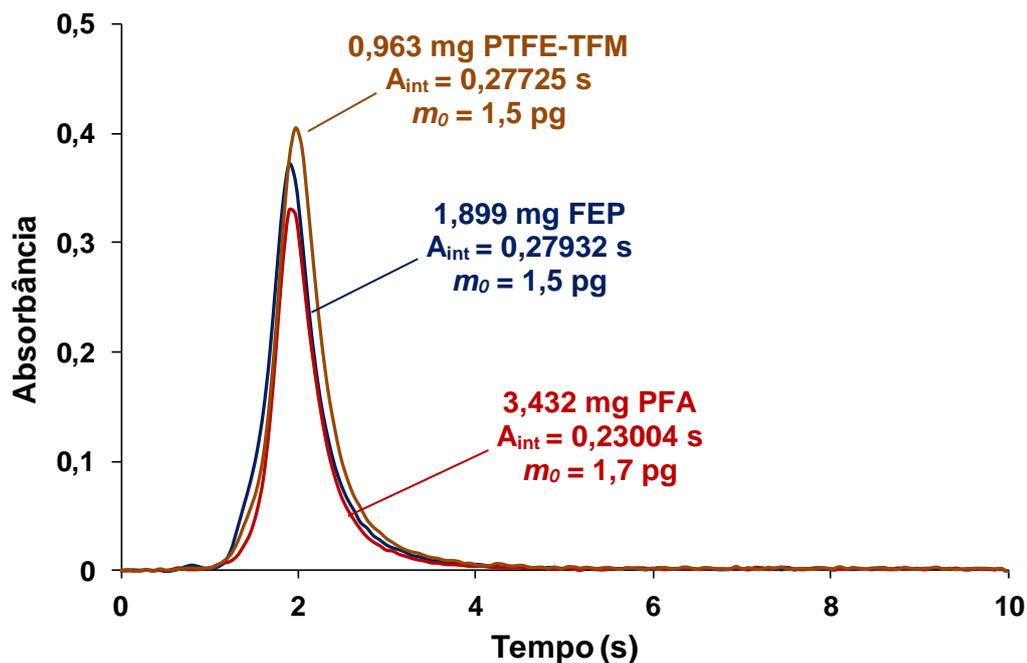


Figura 32 - Sobreposição de sinais transientes para Mn em 279,4817 nm para 3,432 mg de PFA (—), 1,899 mg de FEP (—) e 0,963 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização.

A partir da Figura 32 também é possível perceber uma significativa semelhança entre os sinais transientes obtidos para as amostras de fluoropolímeros analisadas, utilizando as condições otimizadas. Os perfis de absorção das amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM foram similares ao sinal obtido para a solução (Figura 30), os quais forneceram sinais com início logo no primeiro segundo da etapa de medição, com um pulso de absorção de aproximadamente 2 s. Na comparação dos valores de m_0 entre as amostras de PFA (1,7 pg), FEP (1,5 pg) e PTFE-TFM (1,5 pg), todas apresentaram excelente concordância, incluindo a comparação com a m_0 da solução (1,5 pg, Figura 31). Adicionalmente, utilizando as condições otimizadas de temperatura de pirólise e atomização, além do uso de H₂ como modificador, não foi identificado fundo estruturado proveniente de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina dentro da janela espectral monitorada (Figura 33). Este fato evidencia a possibilidade de calibração do espectrômetro com soluções de referência aquosas.

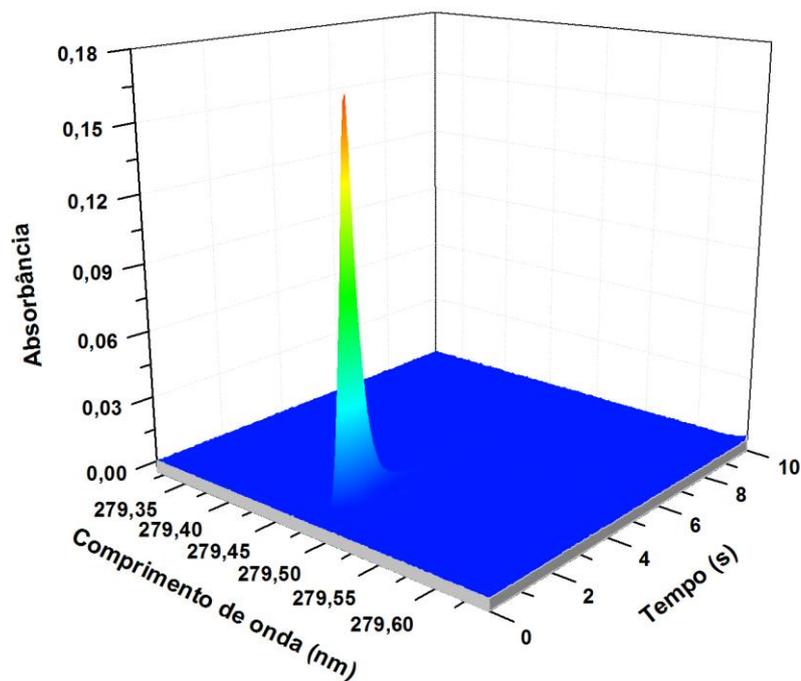


Figura 33 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha principal do Mn em $279,4817 \pm 0,2$ nm, utilizando 3,741 mg de PFA + H₂. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2100 °C de atomização.

5.5.2 Desempenho analítico

A determinação de Mn foi feita utilizando calibração com soluções de referência aquosas nas amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM. A faixa linear foi avaliada entre 10 e 300 pg para a linha de ressonância principal do Mn em 279,4817 nm. Embora o Mn esteja presente em concentrações da ordem de ng g⁻¹ nos fluoropolímeros analisados, foi utilizado o modo de avaliação de sinal CP \pm 1. A curva de calibração utilizada para a quantificação está mostrada na Figura 34.

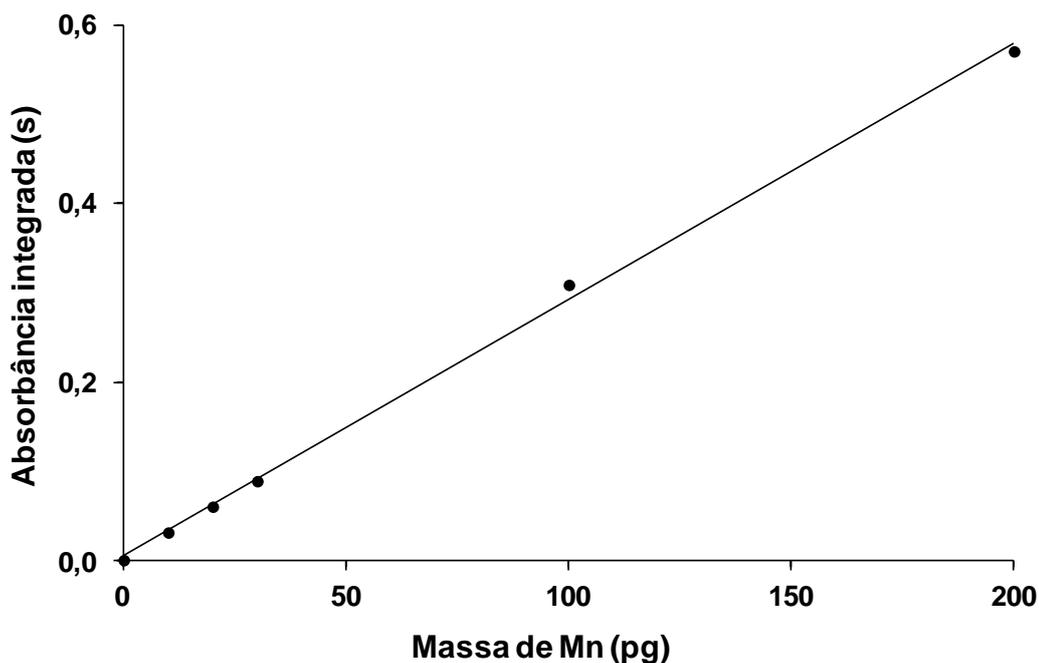


Figura 34 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Mn em 279,4817 nm, utilizando o modo de avaliação de sinal ($CP \pm 1$). Condições: 900 °C de pirólise, 2100 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s.

Na avaliação da faixa linear de calibração, a curva começa a perder a linearidade a partir de 200 pg. Utilizando a faixa linear de 10 a 200 pg de Mn, o R^2 foi de 0,9953, com sensibilidade de 0,0029 s pg⁻¹. A m_0 para a linha de ressonância principal do Mn (279,4817 nm) foi de $1,43 \pm 0,1$ pg. Este resultado é concordante com a m_0 reportada na literatura (1,8 pg) para esta linha do Mn (WELZ, *et al.*, 2005). Além disso, como discutido anteriormente, também houve boa concordância na comparação entre a massa característica para amostra e solução. A exatidão do método proposto foi avaliada através da comparação dos resultados com os obtidos por ICP-MS e ICP OES, após decomposição das amostras por MIC, além da quantificação por NAA. Os resultados estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados para a determinação de Mn (ng g^{-1}) em fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, $n = 4$).

Amostras	SS-HR-CS GF AAS	MIC/ICP-MS	MIC/ICP OES	NAA
PFA	26,5 \pm 2	26,7 \pm 6	31,4 \pm 2	27,0 \pm 2
FEP	50,7 \pm 4	47,5 \pm 7	52,9 \pm 7	ND
PTFE-TFM 1	100 \pm 5	105 \pm 6	114 \pm 11	ND
PTFE-TFM 2	104 \pm 2	ND	ND	ND

ND = não determinado

A concentração de Mn determinada por SS-HR-CS GF AAS variou de 26,5 a 104 ng g^{-1} , com RSDs inferiores a 8%. Na comparação com os métodos de referência, foram obtidas concordâncias entre 84 e 106%, sendo que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os resultados obtidos pelo método proposto e os resultados obtidos pelos métodos de referência. É importante salientar, que na comparação com NAA, a concordância foi de 98%.

Os LODs foram adequados para a faixa de concentração de Mn nas amostras analisadas e inferiores aos LODs obtidos pelos métodos de referência. Os LODs e LOQs do método proposto foram de 1,1 e 2,8 ng g^{-1} , respectivamente. Os LOQs para os métodos de referência foram 4,1 ng g^{-1} para MIC/ICP-MS e 20,1 ng g^{-1} para MIC/ICP OES.

5.5.3 Efeito da massa de amostra

O efeito da massa de amostra na concentração de Mn foi avaliado entre 0,356 e 4,704 mg de PFA. As concentrações de Mn estão mostradas na Tabela 14, incluindo os intervalos de massa de amostra. Os resultados também foram plotados como uma função da massa de amostra e estão mostrados na Figura 35.

Tabela 14 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Mn por SS-HR-CS GF AAS (n = 23).

Intervalo de massa (mg)	Número de medições (n)	Concentração média (ng g ⁻¹)	RSD (%)
0,356 - 0,929 (A)	5	26,0 ± 3	11
1,321 - 1,818 (B)	4	27,4 ± 1	5
2,079 - 2,491 (C)	5	26,8 ± 2	12
3,149 - 3,910 (D)	5	24,6 ± 3	11
4,159 - 4,704 (E)	4	19,6 ± 4	10

Os resultados foram avaliados através de 23 medições divididas em 5 grupos (Tabela 14), em intervalos de 1 mg de amostra. Para avaliar a faixa de massa de amostra em que é possível quantificar Mn nos fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS, sem prejuízo na exatidão dos resultados, foi feita aplicada uma ANOVA, utilizando um teste de *Tukey-Kramer* com 95% de intervalo de confiança. Os resultados estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para determinação de Mn por SS-HR-CS GF AAS.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F _{cal} ^a	p
Tratamentos	4	161,68	40,420	5,149	0,0061
Resíduo	18	141,31	141,31	-	-
Total	22	302,99	-	-	-

^a F_{cal}: valor de F calculado; F_{tab}: valor de F tabelado (2,25) para 95% de intervalo de confiança.

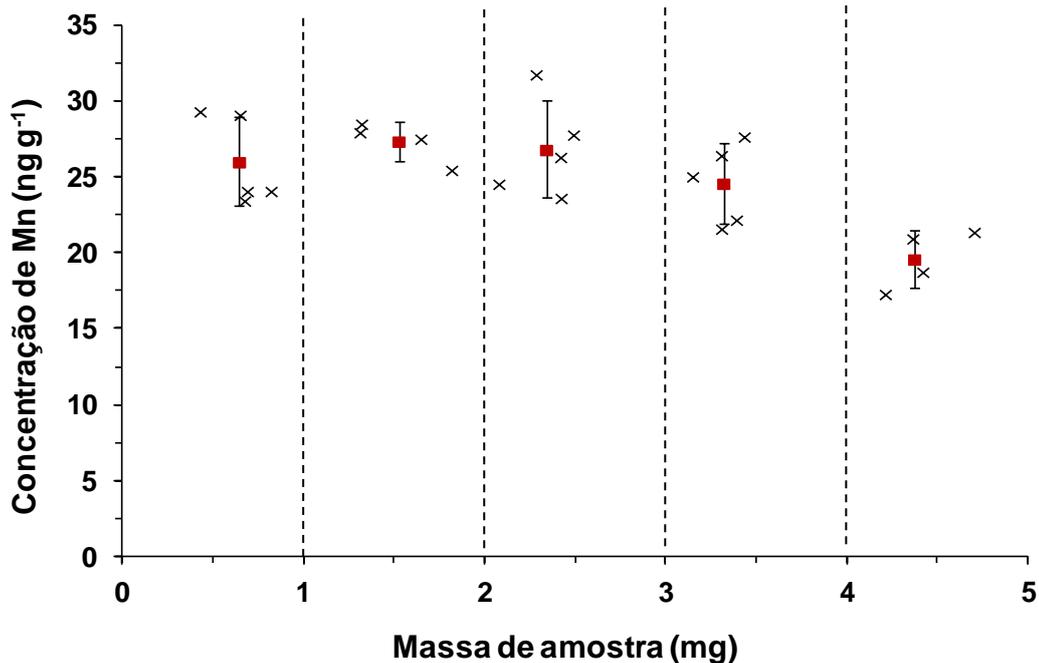


Figura 35 - Efeito da massa de amostra na concentração de Mn. Cada ponto (x) corresponde a uma determinação individual (totalizando 23 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medidas.

Os resultados mostraram que massas de amostra superiores a 4 mg fornecem resultados subestimados. Através da ANOVA (Tabela 15), verificou-se que há diferença significativa ($F_{cal} > F_{tab}$) entre os grupos avaliados, assumindo a equidade entre os valores de desvio padrão, com 95% de intervalo de confiança. A partir do teste de *Tukey-Kramer*, foi possível observar que existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre o grupo E (4-5 mg) e os demais, com exceção do grupo D (3-4 mg). Este efeito não pode ser atribuído à perda de linearidade, pois os valores em absorbância estão dentro da faixa linear de calibração no intervalo entre 4 e 5 mg. Alguns autores sugerem que massas de amostra muito elevadas podem fornecer resultados subestimados devido à presença da matriz no atomizador, a qual pode atuar, inibindo a difusão do vapor atômico (BELARRA, *et al.*, 1997), além da elevada densidade do vapor atômico causar a expulsão do analito do atomizador. Portanto, sugere-se o emprego de massas de amostra de até 4 mg.

5.6 Determinação de Cr

5.6.1 Avaliação das temperaturas de pirólise e atomização

A avaliação das curvas de pirólise e atomização foi feita utilizando a linha de ressonância de maior sensibilidade do Cr (357,8687 nm), devido à sua compatibilidade com a concentração relativamente baixa de Cr nas amostras. Inicialmente, as curvas de pirólise foram avaliadas entre 800 e 1800 °C para PFA e 250 pg de solução de referência de Cr, na presença ou ausência de Pd como modificador químico, como mostrado na Figura 36.

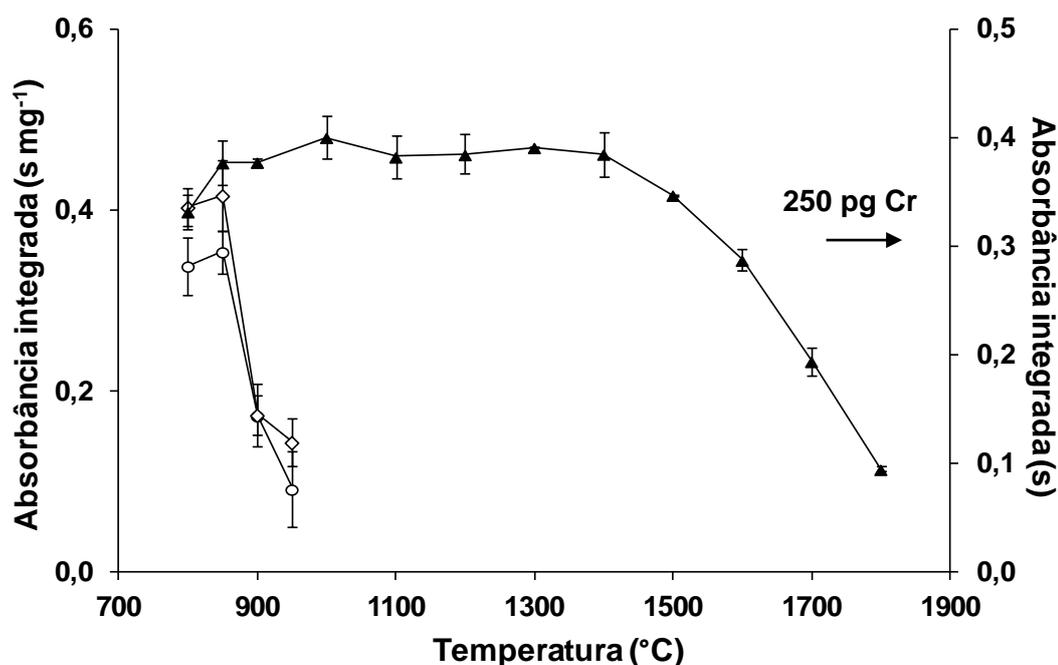


Figura 36 - Curvas de pirólise para Cr utilizando PFA (○); PFA + 5 µg de Pd (◇) e solução de referência (250 pg) (▲). As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medidas (n=3). Condições: 2500 °C de atomização e pirólise durante 50 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

Da mesma forma que para os demais elementos investigados neste trabalho, não foi possível efetuar a determinação de Cr em temperaturas inferiores a 800 °C, pois ainda permanecem resíduos da matriz através da formação de fumos escuros no caminho óptico, causando fundo contínuo proveniente do espalhamento da radiação. Como mostrado na Figura 36 (eixo das ordenadas localizado à direita), é evidente a volatilização do Cr, provavelmente na forma de fluoreto, pois o analito na curva de pirólise para a solução permaneceu estável até 1400 °C. Nas curvas de pirólise para a amostra, na presença ou ausência de Pd como modificador, o sinal para Cr começa a decrescer a partir de 800 °C. Considerando o risco de fazer as medições em 800 °C sem um modificador que forneça uma maior estabilidade térmica para a amostra, foi avaliado H₂ como modificador, porém utilizando 100 s de permanência na pirólise, como mostrado na Figura 37.

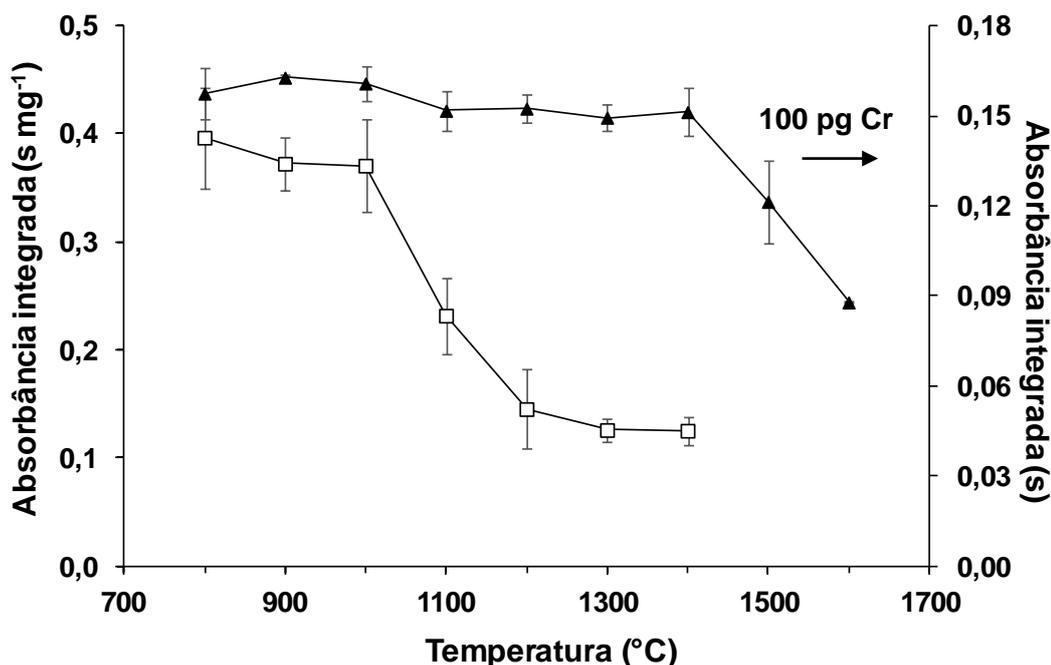


Figura 37 - Curvas de pirólise para Cr utilizando PFA + H₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H₂ (▲). Condições: 2500 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

Como mostrado na Figura 37, fica evidente o efeito do H₂ na estabilização térmica do Cr. Diferentemente da perda de sinal a partir de 800 °C, quando nenhum modificador foi utilizado, o analito permaneceu estável termicamente até 1000 °C na presença de H₂. Por outro lado, a interferência por volatilização do analito (provavelmente na forma de fluoreto) ainda ocorre, uma vez que a curva de pirólise para 100 pg de solução (Figura 37, eixo das ordenadas localizado à direita) apresentou estabilidade térmica até 1400 °C. O mesmo comportamento foi verificado na ausência de H₂ (Figura 36, eixo das ordenadas localizado à direita). Considerando que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na faixa entre 800 e 1000 °C para a amostra e na faixa entre 800 e 1400 °C para a solução, foi escolhida a temperatura de 900 °C de pirólise, pois apresentou os menores RSDs (7% para amostra e 3% para solução). Após estabelecer a temperatura de pirólise ideal, foi feita a avaliação das curvas de atomização para amostra e solução na presença de H₂ como modificador, como mostrado na Figura 38.

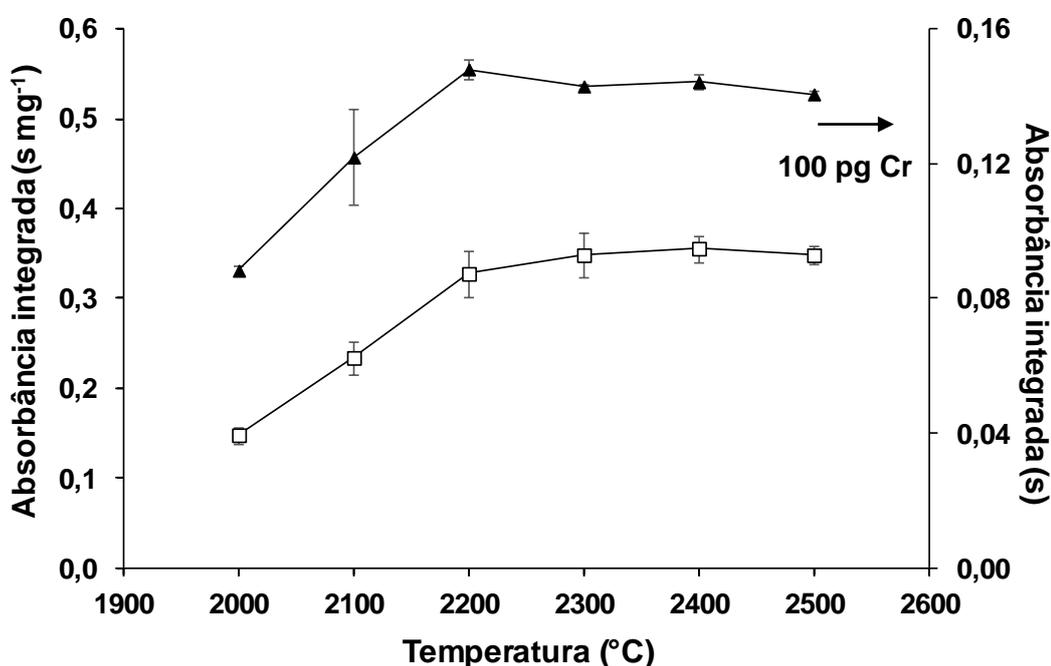


Figura 38 - Curvas de atomização para Cr utilizando PFA com H₂ (□) e solução de referência (100 pg) + H₂ (▲). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s. As barras de erro representam o desvio padrão absoluto das medições (n = 3).

As curvas de atomização foram avaliadas entre 2000 e 2500 °C para a amostra e para 100 pg de solução de referência de Cr, ambas na presença de H₂ como modificador. Na Figura 38, pode ser observado um comportamento térmico muito similar para ambas as condições, com seus valores máximos de absorbância integrada na faixa entre 2200 e 2500 °C, sem diferença significativa ($p > 0,05$). O Cr é um elemento bastante refratário (temperaturas de ebulição para Cr de 2671 °C e de 1300 °C para CrF₂) (LIDE, 2005), com possibilidade de formação de óxidos e carbetos estáveis entre 1100 e 1600 °C (WENDLE MÜLLER-VOGT, 1984). Por este motivo, 2500 °C foi escolhida como temperatura de atomização. Além disso, em temperaturas inferiores a 2500 °C observa-se que os perfis de absorção não retornam à linha base. Os sinais transientes foram sobrepostos utilizando 2,151 mg de PFA e 100 pg de solução de referência de Cr a fim de comparar os seus perfis de absorção, como mostrado na Figura 39.

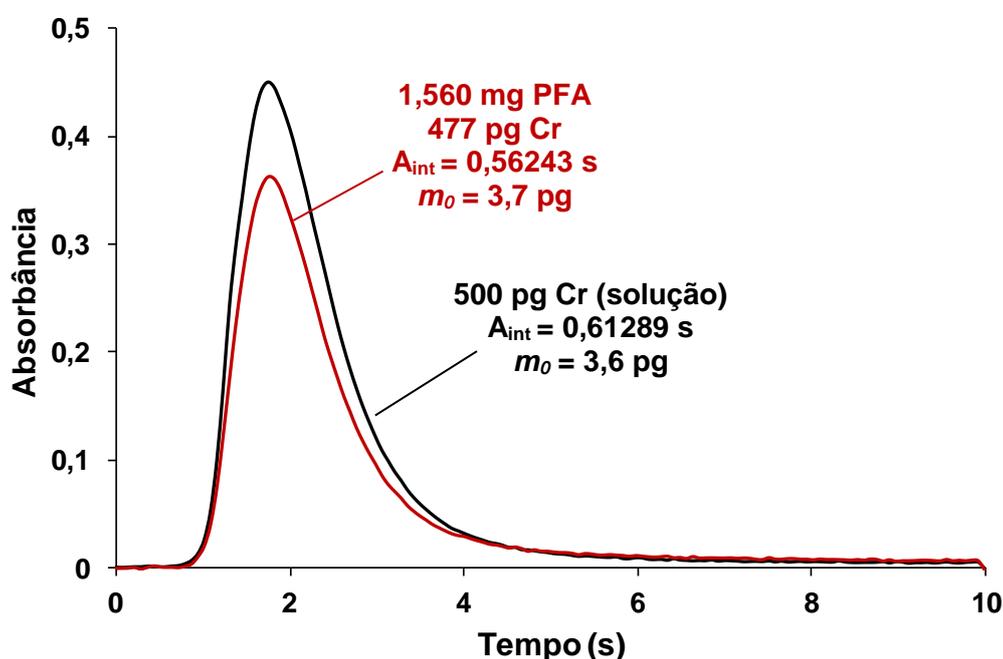


Figura 39 - Sobreposição de sinais transientes para Cr em 357,8687 nm utilizando 1,560 mg de PFA (—) e solução de referência (500 pg) (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização.

A atomização do Cr inicia logo no primeiro segundo de medição tanto para 1,560 mg de PFA (com 477 pg de Cr) quanto para a solução com 500 pg de Cr. Os sinais caracterizam-se por serem bastante alargados para ambas as situações, com um pulso de absorção de aproximadamente 4 s. Entretanto, os perfis de absorção foram muito semelhantes na sobreposição entre os sinais transientes da amostra e da solução, evidenciando que a cinética de volatilização do analito da amostra para a fase vapor ocorre de forma similar à solução. Além disso, os valores de m_0 foram concordantes na comparação entre a solução (3,6 pg) e amostra (3,7 pg), evidenciando que a calibração pode ser feita utilizando soluções de referência aquosas. Os sinais transientes para Cr obtidos para os fluoropolímeros também foram sobrepostos e estão mostrados na Figura 40.

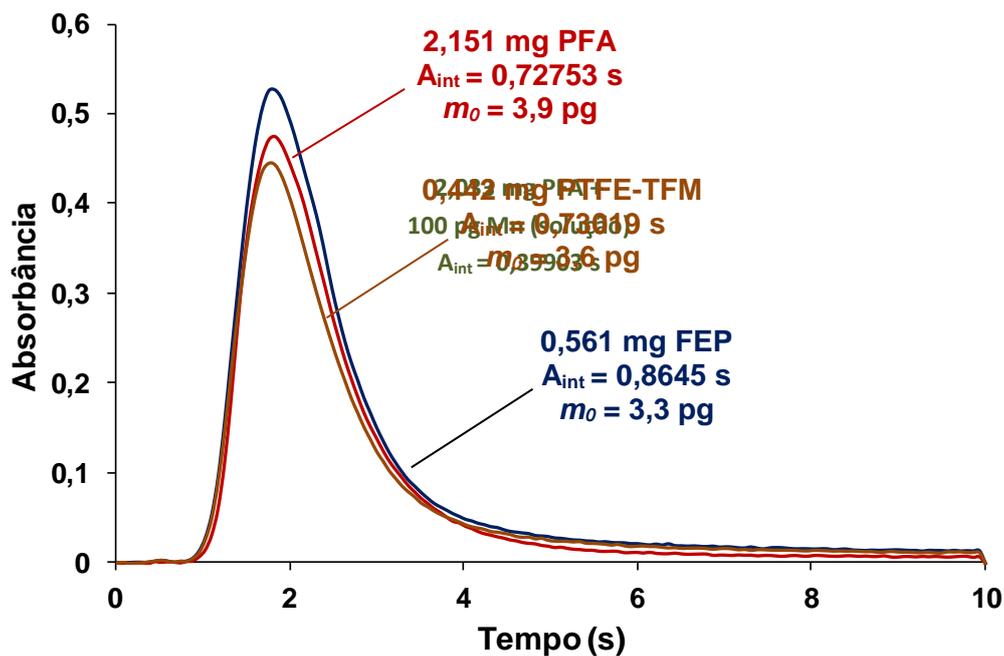


Figura 40 - Sobreposição de sinais transientes para Cr em 357,8687 nm utilizando 2,151 mg de PFA (—), 0,561 mg de FEP (—) e 0,442 mg de PTFE-TFM (—). Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização.

Embora os sinais transientes das amostras de fluoropolímeros tenham se mostrado demasiadamente alargados, os perfis de absorção das amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM foram semelhantes, assim como o sinal para a solução de referência com 500 pg de Cr (Figura 39). Na comparação dos valores de m_0 entre as amostras de PFA (3,9 pg), FEP (3,3 pg) e PTFE-TFM (3,6 pg), todas apresentaram ótima concordância, incluindo a comparação com a m_0 da solução (3,7 pg, Figura 39), mostrando que a cinética de liberação do analito é semelhante para amostra e solução. Também não foi identificado fundo estruturado proveniente de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina dentro da janela espectral monitorada (Figura 41). Desta forma, a calibração do espectrômetro foi feita utilizando soluções de referência aquosas.

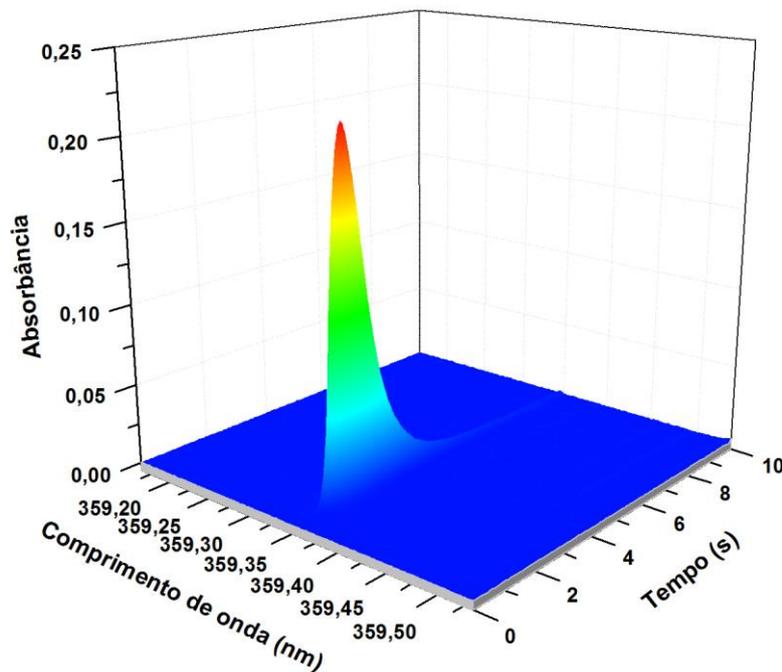


Figura 41 - Espectro de absorção resolvido temporalmente na vizinhança da linha principal do Cr em $357,8687 \pm 0,2$ nm, utilizando 2,449 mg de PFA + H₂. Condições: 900 °C de pirólise, 2500 °C de atomização e 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s.

5.6.2 Desempenho analítico

A determinação de Cr foi feita utilizando calibração com soluções de referência aquosas nas amostras de PFA, FEP e PTFE-TFM. A faixa linear foi avaliada entre 50 e 2200 pg para a linha de ressonância principal do Cr (357,8687 nm), utilizando o modo de avaliação de sinal $CP \pm 1$. A curva de calibração utilizada para a quantificação está mostrada na Figura 42.

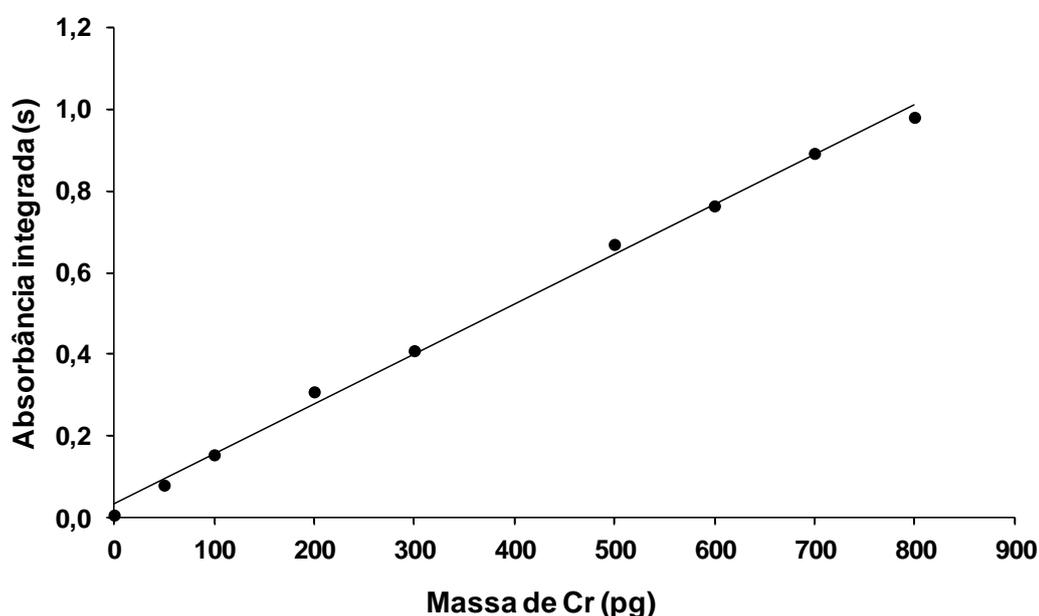


Figura 42 - Curva de calibração para soluções de referência aquosas de Cr em 357,8687 nm, utilizando o modo de avaliação de sinal $CP \pm 1$. Condições: 900 °C de pirólise com 0,5 L min⁻¹ de H₂ na pirólise durante 100 s e 2500 °C de atomização.

A partir de 800 pg, a curva de calibração começa a perder linearidade. O valor de R^2 foi de 0,9967, com sensibilidade de 0,00122 s pg⁻¹. Os valores de m_0 para a linha de ressonância principal do Cr em 357,8687 nm foram de $3,40 \pm 0,4$ pg. Este resultado está de acordo com os valores reportados na literatura de 4,0 pg (WELZ, *et al.*, 2005) e 4,8 pg (LEPRI, *et al.*, 2010) para a linha de ressonância principal do Cr. Os resultados para a quantificação de Cr estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados para a determinação de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em fluoropolímeros (resultados expressos como média \pm desvio padrão, n = 4).

Amostra	SS-HR-CS GF AAS	MIC/ICP-MS	MIC/ICP OES	NAA
PFA	0,306 \pm 0,044	0,307 \pm 0,039	0,292 \pm 0,025	0,312 \pm 0,026
FEP	1,15 \pm 0,16	1,04 \pm 0,05	1,06 \pm 0,05	ND
PTFE-TFM 1	1,34 \pm 0,17	1,52 \pm 0,05	1,62 \pm 0,05	ND
PTFE-TFM 2	2,11 \pm 0,23	ND	ND	ND

ND = não determinado

A exatidão do método foi avaliada pela comparação dos resultados com os obtidos por ICP-MS e ICP OES, após decomposição das amostras por MIC, além da quantificação das amostras por NAA. A concentração de Cr variou de 0,306 a 2,11 $\mu\text{g g}^{-1}$, com RSDs inferiores a 14%. Na comparação com os métodos de referência, foram obtidas concordâncias entre 87 e 110%, sem diferença significativa ($p > 0,05$). Cabe destacar que os resultados por NAA apresentaram concordância de 98%. Os LODs e LOQs do método foram de 9,1 e 25 ng g^{-1} , respectivamente. Os LOQs para os métodos de referência foram de 41 ng g^{-1} para MIC/ICP-MS e 150 ng g^{-1} para MIC/ICP OES.

5.6.3 Efeito da massa de amostra

O efeito da massa de amostra na concentração de Cr foi avaliado entre 0,225 e 3,958 mg de PFA. As concentrações de Cr estão mostradas na Tabela 17, incluindo os intervalos de massa de amostra. Os resultados foram plotados como uma função da massa de amostra (Figura 43).

Tabela 17 - Resultados obtidos na avaliação da massa de amostra na determinação de Cr por SS-HR-CS GF AAS (n = 27).

Intervalo de massa (mg)	Número de medições (n)	Concentração média (ng g ⁻¹)	RSD (%)
0,225 - 0,998 (A)	10	0,311 ± 0,04	14
1,176 - 1,840 (B)	7	0,297 ± 0,05	15
2,047 - 2,800 (C)	6	0,263 ± 0,01	5
3,023 - 3,958 (D)	4	0,255 ± 0,02	6

A concentração de Cr foi determinada através de 27 medições divididas em 4 grupos, em intervalos de 1 mg de amostra. Para avaliação da faixa de massa de amostra foi feita a ANOVA, utilizando teste de *Tukey-Kramer*, com 95% de intervalo de confiança, a fim de verificar a significância entre os intervalos de massa de amostra avaliados, como mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 - ANOVA para os diferentes grupos de massa de amostra para a determinação de Cr por SS-HR-CS-GF AAS.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F _{cal} ^a	P
Tratamentos	3	0,01204	0,004013	3,056	0,046
Resíduo	23	0,03020	0,001313	-	-
Total	26	0,04224	-	-	-

^a F_{cal}: valor de F calculado; F_{tab}: valor de F tabelado (3,028) para 95% de intervalo de confiança.

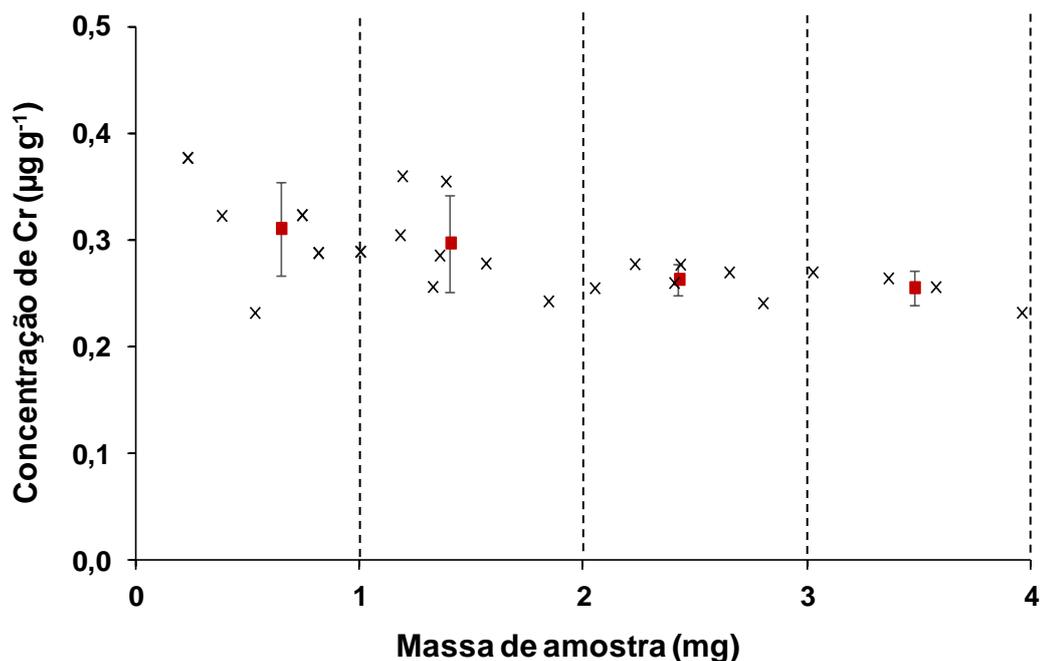


Figura 43 - Efeito da massa de amostra na concentração de Cr. Cada ponto (x) corresponde a uma medição individual (totalizando 27 medições), incluindo a média (■) de cada intervalo. As barras de erros representam o desvio padrão absoluto das medições.

Embora a ANOVA tenha fornecido um $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ (Tabela 18), ou seja, mostrando que há diferença significativa entre os grupos, estes valores são muito próximos entre si ($F_{\text{cal}} = 3,056$; $F_{\text{tab}} = 3,028$). Contraditoriamente, pelo teste de *Tukey-Kramer* foi observado que não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre os intervalos de massa de amostra avaliados, com 95% de intervalo de confiança. Mesmo que aparentemente ocorra uma redução na concentração de Cr com a massa de amostra, esta diferença não é significativa. Não foram investigados valores de massa de amostra superiores a 4 mg, pois as absorbâncias integradas para Cr superaram a faixa linear de calibração nestas condições. Portanto, sugere-se efetuar as medições com até 4 mg de amostra para determinação de Cr em fluoropolímeros por SS-HR-CS GF AAS, sem prejuízo na exatidão dos resultados. Para concentrações de Cr inferiores às determinadas neste trabalho, sugere-se expandir a faixa de massa de amostra.

4.7 Comparação com métodos da literatura

Devido às dificuldades de decomposição de fluoropolímeros, poucos trabalhos têm sido reportados na literatura. Na Tabela 19, estão mostrados alguns trabalhos onde foi feita a determinação de elementos traço em fluoropolímeros, incluindo o método proposto. No trabalho de Flores *et al.*, 2013, os autores desenvolveram um método empregando ICP-MS e ICP OES para a determinação de elementos traço (incluindo os cinco elementos investigados neste trabalho) em FEP, PTFE e PTFE-TFM, após decomposição por MIC. A decomposição por MIC é uma alternativa interessante para o preparo de amostras de difícil decomposição, como o caso do PTFE e similares. Entretanto, a determinação por ICP-MS e ICP OES demanda uma etapa de preparo que antecede a determinação. Na comparação com o método proposto, a análise direta de sólidos apresenta vantagens como melhora nos LOQs (evita diluição da amostra), reduz o risco de contaminação e perda de analito por volatilização ou adsorção. Além disso, o método proposto apresentou LODs inferiores (para Cr, Mg, Mn e Ni) aos obtidos por MIC/ICP-MS e MIC/ICP OES. Apenas o LOD para Fe (221 ng g^{-1}) foi superior, porém inevitável devido à utilização de uma linha alternativa para Fe (232,036 nm, 1,4% de sensibilidade relativa), visando a determinação simultânea com Ni. Resano *et al.*, 2006, empregaram a técnica de SS-ETV-ICP-MS para a determinação de elementos traço em ácido perfluorosulfônico/TFE. Embora a técnica possua as mesmas vantagens associadas à análise direta de sólidos, muitas vezes é necessário o uso de padrões internos e uma instrumentação que não é comumente encontrada na maioria dos laboratórios. Na comparação entre os LODs, Cr apresentou um LOD inferior ($9,1 \text{ ng g}^{-1}$) com relação ao método da literatura e o LOD para Mn foi rigorosamente semelhante ($1,1 \text{ ng g}^{-1}$). Takenaka *et al.*, 1996, também propuseram um sistema de combustão, previamente à determinação por LS-GF AAS, para a determinação Ca, Cu, Fe, K e Na em PTFE. No entanto, o método possui as desvantagens citadas anteriormente relacionadas ao preparo das amostras. De um modo geral, além das vantagens já descritas, é importante destacar a simplicidade e rapidez da técnica de SS-HR-CS GF AAS, além da possibilidade de determinação simultânea de Fe e Ni, quando comparada à técnica de LS-GF AAS.

Tabela 19 - Comparação do método proposto com outros descritos na literatura para determinação de elementos traço em fluoropolímeros.

Amostras	Analitos	Preparo de amostra	Técnica de determinação	Massa de amostra (mg)	LOD (ng g ⁻¹)	Referências
FEP, PTFE e PTFE-TFM	Ag, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Ni	MIC	ICP-MS e ICP OES	500	15 (Cr), 75 (Mg) 75 (Fe), 15 (Mn) e 15 (Ni)	(FLORES, <i>et al.</i> , 2013)
Ácido perfluorosulfônico/TFE	Cr, Cu, Fe, K, Mn, Pb e Zn	-	SS-ETV-ICP-MS	1-2	Cr (20), 30 (Fe) e 1 (Mn)	(RESANO, <i>et al.</i> , 2006)
PTFE	Ca, Cu, Fe, K e Na	Combustão	LS GF AAS	200	Não informado	(TAKENAKA, <i>et al.</i> , 1996)
FEP, PFA e PTFE-TFM	Cr, Fe, Mg, Mn e Ni	-	SS-HR-CS GF AAS	1-6	9,1 (Cr), 221 (Fe), 8 (Mg), 1,1 (Mn) e 9,6 (Ni)	Este trabalho

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de um método analítico utilizando análise direta de amostras sólidas e HR-CS AAS com atomização em forno de grafite forneceu procedimentos simples, pouco morosos e confiáveis do ponto de vista analítico, promovendo resultados com exatidão e precisão adequadas para a determinação de elementos traço em fluoropolímeros. Devido às características da técnica de HR-CS AAS, foi possível determinar Cr, Mg e Mn, além de quantificar simultaneamente Fe e Ni através do monitoramento da linha principal do Ni (232,003 nm) e da linha secundária do Fe (232,036 nm) na mesma janela espectral, representando uma importante vantagem no que diz respeito à frequência analítica da técnica de GF AAS. O uso bem-sucedido de H₂ para a eliminação de interferências por volatilização dos analitos em temperaturas próximas a 800 °C de pirólise consiste em uma evidência de que há interação da matriz com o modificador, fornecendo uma faixa mais ampla de estabilidade térmica para todos os analitos. A calibração com soluções de referência aquosas foi adequada para a determinação de todos os analitos investigados. Além disso, o modo de avaliação de sinal utilizando a integração do pixel central somado aos dois pixels adjacentes (CP ± 1) foi adequado para a quantificação das amostras analisadas e não foi observado nenhum tipo de fundo estruturado oriundo de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina. Os LODs da técnica de SS-HR-CS GF AAS foram inferiores aos da literatura, exceto para Fe, devido à baixa sensibilidade da linha alternativa utilizada. Além das boas concordâncias entre o método proposto e os métodos de referência (MIC/ICP-MS e MIC/ICP OES), foram obtidas concordâncias da ordem de 98% na comparação dos resultados com NAA para Cr e Mn.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKMAN, S., BEKTAS, S., GENÇ, O. A novel approach to the interpretation of graphite furnace atomic. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 43, p. 763-772, 1988.

AKOVALI, G. **Plastics, Rubber and Health**. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited, 2007.

BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U., HUANG, M. D., OKRUSS, M., RADZIUK, B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 1015-1030, 2006.

BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U., WEISSE, R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 355, p. 300-303, 1996.

BELARRA, M. A., CRESPO, C., MARTÍNEZ-GARBAYO, M. P., CASTILLO, J. R. Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results? **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 1855-1860, 1997.

BELARRA, M. A., RESANO, M., VANHAECKE, F., MOENS, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 828-839, 2002.

BERGLUND, M., BAXTER, D. C. Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 47B, p. 1567-1586, 1992.

DAVIS, F. J. **Polymer Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2004.

DITTERT, I. M., SILVA, J. S. A., ARAUJO, R. G. O., CURTIUS, A. J., WELZ, B., BECKER-ROSS, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 537-543, 2009.

DOS SANTOS, L. M. G., ARAUJO, R. G. O., WELZ, B., JACOB, S. D. C., VALE, M. G. R., BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 577-583, 2009.

DROBNY, J. G. **Technology of Fluoropolymers**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

DUARTE, A. T., DESSUY, M. B., VALE, M. G. R., WELZ, B. Determination of chromium and antimony in polymers from electrical and electronic equipment using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 5, p. 6941-6946, 2013.

EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics: Non-Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book**. Waltham: Elsevier, 2015.

ENDERS, M. S. P., DE SOUZA, J. P., BALESTRIN, P., MELLO, P. D. A., DUARTE, F. A., MULLER, E. I. Microwave-induced combustion of high purity nuclear flexible graphite for the determination of potentially embrittling elements using atomic spectrometric techniques. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 321-325, 2016.

FELDMAN, D. **Polymeric Building Materials**. Barking: Elsevier Applied Science, 1989.

FLORES, E. M. M., BARIN, J. S., MESKO, M. F., KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1051-1064, 2007.

FLORES, E. M. M., MULLER, E. I., DUARTE, F. A., GRINBERG, P., STURGEON, R. E. Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 374-380, 2013.

FLÓREZ, M. R., RESANO, M. Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 88, p. 32-39, 2013.

GÓMEZ-NIETO, B., GISMERA, M. J., SEVILLA, M. T., PROCOPIO, J. R. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 116, p. 860-865, 2013.

HASSLER, J., BARTH, P., RICHTER, S., MATSCHAT, R. Determination of trace elements in high-purity copper by ETV-ICP OES using halocarbons as chemical modifiers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2404-2418, 2011.

HEITMANN, U., SCHIITZ, M., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1095-1105, 1996.

HEITMANN, U., WELZ, B., BORGES, D. L. G., LEPRI, F. G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1222-1230, 2007.

L'VOV, B. V. Electrothermal atomization-the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 33, p. 153-193, 1978.

LEPRI, F. G., BORGES, D. L. G., ARAUJOA, R. G. O., WELZ, B., WENDLER, F., KRIEG, M., BECKER-ROSS, H. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling

high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 81, p. 980-987, 2010.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics** Boca Raton: CRC Press, 2005.

MACIEL, J. V., KNORR, C. L., FLORES, E. M. M., MÜLLER, E. I., MESKO, M. F., PRIMEL, E. G., DUARTE, F. A. Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in *Engraulis anchoita* by ICP-MS. **Food Chemistry**, v. 145, p. 927-931, 2014.

MASTCO. Fluoropolymers - technical information. Disponível em: <http://mastco.net/fluoropolymers/> acessado em: 31 de julho de 2016.

MCKEEN, L. W. **Fluorinated coatings and finishes handbook**. Waltham: Elsevier, 2016.

MOODY, J. R., BEARY, E. S., BUSHEE, D. S., PAULSEN, P. J. High purity fluoropolymer materials trace element content and leaching. **Journal of Crystal Growth**, v. 89, p. 43-48, 1988.

MULLER, C. C., MULLER, A. L. H., PIROLA, C., DUARTE, F. A., FLORES, E. M. M., MULLER, E. I. Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 255-260, 2014.

NAKADI, F. V., VEIGA, M. A. M. S. D., ARAMENDÍA, M., GARCÍA-RUIZA, E., RESANO, M. Br isotope determination via the monitoring of CaBr transitions using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. Potential for direct determination of Br in solid samples using isotope dilution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. DOI: 10.1039/c6ja00114a, p. 2016.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Campinas: Chemkeys, 2008.

PEREIRA, J. S. F., KNORR, C. L., PEREIRA, L. S. F., MORAES, D. P., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M., KNAPP, G. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1849-1857, 2011.

PEREIRA, L. S. F., IOP, G. D., FLORES, E. M. M., BURROW, R. A., MELLO, P. A., DUARTE, F. A. Strategies for the determination of trace and toxic elements in pitch: Evaluation of combustion and wet digestion methods for sample preparation. **Fuel**, v. 163, p. 175-179, 2016.

PLUNKETT, R. J., Tetrafluoroethylene polymers. Patent US 2230654, 1941.

RAPTIS, S. E., KNAPP, G., SCHALK, A. P. Novel method for the decomposition of organic and biological materials in an oxygen plasma excited at high frequency for

elemental analysis. **Frezenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 316, p. 482-487, 1983.

RESANO, M., ARAMENDÍA, M., BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 2229-2250, 2014.

RESANO, M., ARAMENDÍA, M., DEVOS, W., VANHAECKE, F. Direct multi-element analysis of a fluorocarbon polymer via solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 891-898, 2006.

RESANO, M., FLÓREZ, M. R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 401-412, 2012.

RESANO, M., RELLO, L., FLÓREZ, M., BELARRA, M. A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 321-328, 2011.

RESANO, M., VANHAECKE, F., LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. D. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption atomic emission and plasma mass spectrometry-a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 1450-1475, 2008.

RETTBERG, T. M., BEACH, L. M. Peak Profile Characteristics in the Presence of Palladium for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 4, p. 427-432, 1989.

RODRIGUES, L. F., MATTOS, J. C. P., BOLZAN, R. C., FLORES, E. M. M., DUARTE, F. A. Determination of trace elements in raw material for polyurethane production using direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 324-331, 2014.

ROJAS, D., OLIVARES, W. A method for the determination of the kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS) **Spectrochimica Acta Part B**, v. 47, p. 387-397, 1992.

ROSSBACH, M. Microhomogeneity of candidate reference materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 380-383, 1998.

SCHIEFS, J. **Modern fluoropolymers**. Chichester: Jon Wiley & Sons, 1997.

SEMI. Test method for determining trace metals in polymer materials - SEMIF48-0600. Disponível em: <http://www.semi.org> acessado em: 02 de agosto de 2016.

SLAVIN, W., MANNING, D. C., CARNRICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, p. 137-145, 1981.

STANGER, K. J., ANGELICI, R. J. Hydrodefluorination of fluorobenzene catalyzed by rhodium metal prepared from $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-$ and supported on SiO_2 and Pd-SiO_2 . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 207, p. 59-68, 2004.

TAKENAKA, M., YAMADA, Y., HAYASHI, M., ENDO, H. Determination of ultratrace metallic impurities in fluorocarbon polymers by electrothermal atomic absorption spectrometry after decomposition with a combustion system. **Analitica Chimica Acta**, v. 336, p. 151-156, 1996.

VOLYNSKY, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 103-150, 2000.

WELZ, B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U. **High resolution Continuum Source AAS**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

WELZ, B., SCHLEMMER, G., MUDAKAVI, J. R. Investigation and Elimination of Chloride Interference on Thallium in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 2567-2572, 1988.

WELZ, B., SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WELZ, B., VALE, M. G. R., BORGES, D. L. G., HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, p. 2085-2095, 2007.

WELZ, B., VALE, M. G. R., PEREIRA, E. R., CASTILHO, I. N. B., DESSUY, M. B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 799-821, 2014.

WENDL, W., MÜLLER-VOGT, G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 39, p. 237-242, 1984.