

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica

Caroline Scache Prudencio

**Projeto e construção de plataformas descartáveis de polímeros por manufatura aditiva para
HR-CS GFAAS: determinação simultânea de Rh e Ru em resíduos eletroeletrônicos**

Araraquara - SP

2024

Caroline Scache Prudencio

**Projeto e construção de plataformas descartáveis de polímeros por manufatura aditiva para
HR-CS GFAAS: determinação simultânea de Rh e Ru em resíduos eletroeletrônicos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara - SP

2024

P971p

Prudencio, Caroline Scache

Projeto e construção de plataformas descartáveis de polímeros por manufatura aditiva para HR-CS GFAAS : determinação simultânea de Rh e Ru em resíduos eletroeletrônicos / Caroline Scache Prudencio. -- Araraquara, 2024

76 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: José Anchieta Gomes Neto

1. Espectroscopia de absorção atômica. 2. Ródio. 3. Rutênio. 4. Cobalto. 5. Impressão tridimensional. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Os metais do grupo da platina (Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru), conhecidos popularmente como PGMs, são usados em muitas aplicações industriais e tecnológicas devido as suas propriedades físico-químicas. Diante de seu elevado custo, sua recuperação tem se tornado uma proposta extremamente atrativa. Atualmente, tem se empregado a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GFAAS) para determinações elementares, visto que, apresenta capacidade de amostragem direta em sólidos, com análises rápidas, eficientes e utilizando pequenas quantidades de amostra. Apesar das vantagens apresentadas, a plataforma comumente utilizada (na qual é inserida a amostra e por conseguinte, inserida dentro do equipamento HR-CS GFAAS) é feita de grafite pirolítico, possuindo tempo de vida determinado (variando de acordo com o programa de aquecimento e reagentes utilizados), o que encarece a determinação do analito. Logo, neste trabalho, desenvolveram-se plataformas de poli-ácido láctico (PLA) por impressão 3D via fabricação com filamento fundido (FFF). As plataformas poliméricas constituem uma alternativa de substituição de plataformas convencionais de grafite, resultando em: (i) baixos custos de produção, pois, os filamentos de PLA têm menores preços e produzem inúmeras plataformas; (ii) alta versatilidade, pois, a impressora 3D utilizada é vendida comercialmente, podendo ser utilizada em qualquer ambiente, desde que esteja conectada na rede elétrica; (iii) ambientalmente segura, visto que, ao contrário das plataformas de grafite, as plataformas poliméricas são decompostas durante a própria análise, não gerando acúmulo de resíduos. Dessa forma, conforme apresentado nesta dissertação, espera-se que este trabalho seja amplamente difundido, para que novos estudos sejam realizados com a utilização desta plataforma, explorando cada vez mais suas aplicações, contribuindo para uma análise ambientalmente amigável.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Platinum group metals (Ir, Os, Pd, Pt, Rh and Ru), popularly known as PGMs, are used in many industrial and technological applications due to their physicochemical properties. Given their high cost, their recovery has become an extremely attractive proposition. Currently, the technique of high-resolution atomic absorption spectrometry with continuous source and graphite furnace atomization (HR-CS GFAAS) has been used for elemental determinations, since it is capable of direct sampling in solids, with fast, efficient analyses and using small amounts of sample. Despite the advantages presented, the platform commonly used (in which the sample is inserted and therefore inserted into the HR-CS GFAAS equipment) is made of pyrolytic graphite and has a certain lifetime (varying according to the heating program and reagents used), which makes the determination of the analyte more expensive. Therefore, in this work, poly(lactic acid) (PLA) platforms were developed by 3D printing via fused filament fabrication (FFF). Polymeric platforms are an alternative for replacing conventional graphite platforms, resulting in: (i) low production costs, since PLA filaments are cheaper and produce numerous platforms; (ii) high versatility, since the 3D printer used is sold commercially and can be used in any environment, as long as it is connected to the mains; (iii) environmentally safe, since, unlike graphite platforms, polymeric platforms are decomposed during the analysis itself, generating no accumulation of waste. Thus, as presented in this dissertation, it is hoped that this work will be widely disseminated, so that new studies can be carried out using this platform, exploring more and more of its applications, contributing to an environmentally friendly analysis.

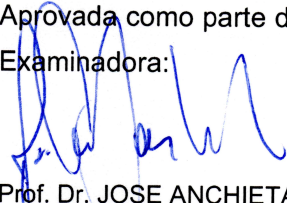
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

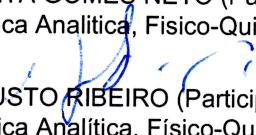
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Projeto e construção de plataformas descartáveis de polímeros por manufatura aditiva para HR-CS GFAAS: determinação simultânea de Rh e Ru em resíduos eletroeletrônicos."

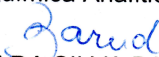
AUTORA: CAROLINE SCACHE PRUDENCIO

ORIENTADOR: JOSE ANCHIETA GOMES NETO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSE ANCHIETA GOMES NETO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD (Participação Presencial)
Universidade de Araraquara (Uniara)

Araraquara, 08 de janeiro de 2024

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais

Nome: Caroline Scache Prudencio

Data de nascimento: 30 de novembro de 1998.

Nacionalidade: Brasileira.

Naturalidade: Araraquara -SP

Filiação: Ana Cristina Belardinuci Scache Prudencio
Flávio Prudencio.

Nome em citações bibliográficas: PRUDENCIO, C. S.; Prudencio, CAROLINE SCACHE.

Endereço eletrônico: carolprudencio98@gmail.com

Endereço profissional: Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara - SP, 14800-900

Telefone: (16) 3301-9738

2. Formação acadêmica/Titulação:

Graduação: Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Matão.

Período: 2017-2021

3. Participação em eventos científicos:

16th RSAS - Rio Symposium on Atomic Spectrometry, realizado em Bento Gonçalves (Rio Grande do Sul), no período de 28 a 30 de novembro de 2023. Apresentação do trabalho científico “Additive manufacturing of a disposable sample holder for HR-CS GFAAS: determination of Rh and Ru” na forma de pôster.

IV CONDEQUI - IV Congresso Online Nacional de Química, no período 04 a 06 de abril de 2022 com duração de 30 horas.

11º CONICT - 11º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, realizado de forma virtual pelo Câmpus Presidente Epitácio, no período de 08 a 10 de dezembro de 2020. Apresentação do trabalho científico “Bagaço de Cana de Açúcar como Potencial Suporte Sólido para

Determinação de Clorpirifós e Piridinol em tomate com CLAE-DAD” na forma oral (ao vivo), pelo youtube no link: < <https://www.youtube.com/watch?v=4Ple6Fkr3QM> >.

10º CONICT - 10º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, realizado em Sorocaba -SP, no período de 27 e 28 de novembro de 2019. Apresentação do trabalho científico “Determinação de Clorpirifós e de seu produto de degradação piridinol no tomate” na forma de pôster.

Aos meus pais Flávio e Ana,
ao meu irmão Gabriel,
aos meus familiares e aos meus amigos queridos.
Sem vocês, nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, força, saúde e pela guia durante cada passo da minha jornada. Sem Ele no meu caminho, nada seria possível.

Aos meus pais Flávio e Ana, que, em todos os momentos da minha vida, não mediram esforços para me ajudar a conquistar meus sonhos. Vocês são, e sempre serão, meus exemplos de vida.

Ao meu irmão Gabriel, pelo apoio, paciência, carinho e companheirismo.

As melhores amigas que alguém poderia ter: Lele (Helena), Helo (Heloise), Bia (Ana Beatriz) e Sarah, obrigada por toda paciência e carinho, vocês são mais que amigas, são minhas irmãs. É como dizem, *“Amigo seu é coisa séria pois é opção, do coração”* (Lourival Gesteira Filho).

Aos meus familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para tornar este trabalho possível.

Ao prof. Dr. José Anchieta pela oportunidade, orientação, paciência e por todos os conselhos.

Ao prof.^a Dr^a. Edilene Cristina e aos integrantes do Grupo de Espectroanalítica e Automação: João Victor, Raiane, Yusef, Viktoria, Evilim, Rayane, Guilherme, Ricardo, Adrieli, Amanda e Giovanna, pela amizade e apoio. Vocês são a melhor família científica que alguém poderia ter.

Aos amigos de departamento: Davi (David), Expedito, Thaís, Karen, Guilherme, Gabriel e Sayna. O cafezinho da tarde é melhor com vocês.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e seu Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de execução deste trabalho.

As agências de fomento, CAPES, FAPESP e CNPq (161861/2021-0) pela bolsa concedida, indispensáveis para a realização deste trabalho.

Obrigada a todos!

"Os que confiam no Senhor serão como o monte de
Sião, que não se abala, mas permanece para sempre"

Salmos 125:01

RESUMO

A técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GFAAS) tem se destacado em determinações elementares por conta de sua capacidade de detectar potenciais interferentes espectrais, de medições rápidas, de consumir pequenas quantidades de amostra, de correção de fundo eficiente pelo método dos mínimos quadrados e de amostragem de amostras sólidas. Entretanto, seus componentes apresentam elevados custos para as análises, tais como as plataformas e tubos de grafite pirolítico. Dessa forma, baseando-se na literatura (Colares *et. al.*, 2014), este trabalho projetou, desenvolveu e aperfeiçoou, plataformas poliméricas de poli-ácido lático (PLA) por impressão 3D via fabricação com filamento fundido (FFF) que constituem alternativas para substituição de plataformas convencionais de grafite, trazendo benefícios para atomização do analito, o custo da análise e ainda, para o meio ambiente. Logo, como prova de conceito, as plataformas foram utilizadas na determinação simultânea de Rh (343.4893 nm) e Ru (343.6740 nm) em placas de circuito eletrônico (PCB), cone monitor (CM), tela monitor (TM), dois tipos de pós de lâmpadas (PL 1 e PL 2) e catalisador automobilístico (CAT) por HR-CS GFAAS. As curvas de calibração obtidas forneceram boas correlações entre absorbância e concentração, com coeficientes de regressão (r) típicos iguais 0,9948 (Rh) e 0,9953 (Ru) para as plataformas de grafite, e 0,9929 (Rh) e 0,9930 (Ru) para as de PLA. Estudos de adição e recuperação com dois níveis de fortificação (Rh 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Ru 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (menor); Rh 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Ru 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (maior)) nos digeridos forneceram recuperações de 30 a 140% para todas as amostras de PCB, TM, CM e CAT. Cerca de 37% dos resultados apresentaram recuperações satisfatórias com a plataforma de PLA, contra 29% para as plataformas convencionais de grafite. Além disso, estudos envolvendo o emprego da plataforma descartável na amostragem direta de sólidos visando a determinação de cobalto em tecidos vegetal e animal de referência revelaram resultados promissores, uma vez que os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados ao nível de 95% de confiança (test-t).

Palavras-chaves: HR-CS GF AAS; Determinação simultânea; Rh; Ru; Plataforma polimérica; PLA; impressão 3D; amostras eletroeletrônicas.

ABSTRACT

The technique of high-resolution atomic absorption spectrometry with continuous source and graphite furnace atomization (HR-CS GFAAS) has made a name for itself in elemental determinations due to its ability to detect potential spectral interferents, rapid measurements, consumption of small amounts of sample, efficient background correction using the least squares method and sampling of solid samples. However, its components are expensive to analyze, such as pyrolytic graphite platforms and tubes. Thus, based on the literature (Colares et. al., 2014), this work designed, developed and perfected polymeric platforms made of poly (lactic acid) (PLA) by 3D printing via fused filament fabrication (FFF), which are alternatives for replacing conventional graphite platforms, bringing benefits for the atomization of the analyte, the cost of analysis and also for the environment. Therefore, as a proof of concept, the platforms were used for the simultaneous determination of Rh (343.4893 nm) and Ru (343.6740 nm) in electronic circuit boards (PCB), cone monitors (CM), screen monitors (SM), two types of lamp powder (LP 1 and LP 2) and automotive catalyst (CAT) by HR-CS GFAAS. The calibration curves obtained provided good correlations between absorbance and concentration, with typical regression coefficients (r) equal to 0.9948 (Rh) and 0.9953 (Ru) for the graphite platforms, and 0.9929 (Rh) and 0.9930 (Ru) for the PLA platforms. Addition and recovery studies with two fortification levels (Rh 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and Ru 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (lower); Rh 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and Ru 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (higher)) in the digests provided recoveries of 30 to 140% for all PCB, SM, CM and CAT samples. Around 37% of the results showed satisfactory recoveries with the PLA platform, compared to 29% for conventional graphite platforms. In addition, studies involving the use of the disposable platform in the direct sampling of solids for the determination of cobalt in reference plant and animal tissues showed promising results, since the results obtained were in agreement with the certified values at the 95% confidence level (test-t).

Keywords: HR-CS GF AAS; Simultaneous determination; Rh; Ru; Polymer platform; PLA; 3D printing; E-waste samples.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de aquecimento para digestão das amostras em MW	38
Tabela 2. Programa de aquecimento para digestão da amostra de catalisador em CHDS.....	39
Tabela 3. Programa com temperatura de pirólise I a 325°C por 240 s	44
Tabela 4. Programa de aquecimento utilizando apenas gás argônio.....	46
Tabela 5. Programa de aquecimento com gás argônio e com a utilização de três etapas de pirólise	48
Tabela 6. Programa otimizado.	48
Tabela 7. Concentração média para alguns elementos identificados na plataforma de PLA	49
Tabela 8. Programa de aquecimento otimizado para análise simultânea de Rh e Ru	57
Tabela 9. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) da determinação de Rh na plataforma de grafite pirolítico e PLA nas amostras de tela de monitor, pó de lâmpada 1 e pó de lâmpada 2.....	58
Tabela 10. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) para fortificações de dois níveis (menor e maior) de Rh e Ru ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) em materiais de placas de circuito eletrônico (PCB), cone monitor, tela monitor, dois tipos de pós de lâmpadas e catalisador automobilístico por HR-CS GFAAS	60
Tabela 11. Limites de detecção e quantificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$) para Rh e Ru em plataformas de grafite pirolítico e PLA	65
Tabela 12. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) para Co 304,400nm (mg.kg^{-1}) em materiais de referência certificados de Folha de Espinafre e Tecido de mexilhão por HR CS-GF AAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Caminho Ótico HR-CS GF AAS.	23
Figura 2. Corte transversal de forno de grafite comercial a partir da proposta de Massmann	26
Figura 3. Representação gráfica de um programa de aquecimento	28
Figura 4. Fornos com aquecimento (a) longitudinal e (b) transversal.....	29
Figura 5. Figura representativa do processo de impressão 3D pela FFF.....	34
Figura 6. Imagem da impressora 3D utilizada para fabricação das plataformas poliméricas	40
Figura 7. Primeiro modelo da construção da plataforma polimérica (à esquerda) e plataforma original de grafite pirolítico (à direita).	41
Figura 8. Evolução das plataformas poliméricas até o modelo mais recente. Modelo A é o modelo original de grafite pirolítico; Modelo B ₁ é o primeiro modelo impresso, sendo B ₂ o suporte para cada plataforma; Modelo C é resultado da otimização do programa de impressão, na qual foi possível a impressão de diversas platforms de uma só vez; Modelo D representa uma plataforma alternativa proposta para as análises no GF AAS; Modelo E é a versão atual da plataforma otimizada	42
Figura 9. Foto lateral (L) e frontal (F) do suporte da impressora 3D no momento da impressão das plataformas poliméricas. Fonte: Autora.....	43
Figura 10. Imagens do processo de degradação da plataforma até a pirólise II a 1000°C. Observa-se a introdução da plataforma (1); início do processo de fusão, no qual ocorre a deformação da plataforma (2); plataforma completamente no estado líquido (3); início da evaporação (4)	45
Figura 11. Imagem do resíduo gerado da degradação incompleta da plataforma	46
Figura 12. Imagens do processo de degradação da plataforma até atingir a temperatura de 1000°C. Visualiza-se a introdução da plataforma (1); início do processo de fusão, no qual ocorre a deformação da plataforma (2); plataforma completamente no estado líquido (3); restante da plataforma a ser degradada localizada no centro do tubo (4)	47
Figura 13. Imagem comparativa do método original proposto por Zambrzycka-Szelewa et al. (2017), à esquerda, e do método adaptado para decomposição da plataforma, à direita. Destaques em laranja representam as etapas acrescentadas.....	51
Figura 14. Curva de resposta para Rh empregando plataforma de grafite	51
Figura 15. Curva de calibração para Rh empregando plataforma de PLA.....	52
Figura 16. Curva de resposta para Rh e Ru	54

Figura 17. Curvas de pirólise e atomização para Rh e Ru.....	56
Figura 18. Sinal de absorbância de Rh e Ru medido simultaneamente em 343.4893 nm (Rh, 100%) e 343.6740 nm (Ru, 23%) para plataformas de grafite pirolítico e PLA.....	63
Figura 19. Gráficos comparativos dos modificadores químicos para Rh e Ru	66
Figura 20. Curva de Pirólise e Atomização para Co em PLA	68

LISTA DE ABREVIATURAS

PGMs	Metais do Grupo de Platina (do inglês, <i>Platinum Group Metals</i>)
ICP-OES	Espectrometria De Emissão Óptica De Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS	Espectrometria De Massa De Plasma Indutivamente Acoplado
AAS	Espectrometria De Absorção Atômica (do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria De Absorção Atômica De Alta Resolução Com Fonte Contínua (do inglês, <i>High Resolution Continuous Source Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HR-CS GFAAS	Espectrometria De Absorção Atômica Em Forno De Grafite Com Fonte Continua De Alta Resolução (do inglês, <i>High Resolution Continuous Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
PLA	Poli-Ácido Láctico
HCL	Lâmpada De Catodo Oco (do inglês, <i>Hallow Cathode Lamp</i>)
FAAS	Espectrometria De Absorção Atômica Em Chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
STPF	Forno de plataforma com temperatura estabilizada (do inglês, <i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i>)
CAD	Do inglês, <i>computer-aided design</i>
STL	Do inglês, <i>stereolithography</i>
FFF	Técnica de Filamento Fundido (em inglês, FDM, <i>Fused Deposition Modeling</i>)
PCB	Placas de Circuito Eletrônico (do inglês, <i>Printed Circuit Board</i>)
CM	Cone de Monitor
TM	Tela de Monitor
PL	Pó de lâmpada
CAT	Catalisador automobilístico.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
1.1. Metais do Grupo da Platina.....	20
1.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	21
1.2.1. Histórico	21
1.2.2. Princípios Fundamentais.....	23
1.2.3. Espectrometria de Absorção Atômica em Forno De Grafite com Fonte Contínua de Alta Resolução	25
1.2.3.1. Condições STPF - <i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i>	28
1.2.3.2. Plataforma de L'Vov.....	30
1.2.3.3. Modificadores Químicos	30
1.3. Manufatura Aditiva	32
1.3.1. Origem.....	33
1.3.2. Técnica de Filamento Fundido	34
1.3.3. Aplicações na Química Analítica	35
2. OBJETIVOS.....	36
2.1. Geral.....	36
2.2. Específicos	36
3. METODOLOGIA	37
3.1. Metodologia – Determinação de Rh, Ru e Co.....	37
3.1.2 Instrumentação.....	37
3.1.3 Amostras, reagentes e soluções analíticas	37
3.1.4 Procedimento Experimental	38
3.1.5 Preparo das Amostras	38

3.1.6	Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	39
3.2	Metodologia – Plataformas Poliméricas.....	40
3.2.2	Instrumentação.....	40
3.2.3	Construção das plataformas.....	40
3.2.4	Descontaminação.....	41
4.	RESULTADOS	42
4.1.	Otimização da estrutura das plataformas de PLA	42
4.2.	Otimização do programa de aquecimento com as plataformas de PLA.....	44
4.3.	Determinação semi-quantitativa por ICP-MS	49
4.4.	Testes preliminares: Rh	50
4.5.	Curva de Resposta: Rh e Ru.....	53
4.6.	Curva de pirólise e de atomização.....	54
4.7.	Determinação Rh e Ru por HR-CS GFAAS: resultados preliminares	57
4.8.	Estudo de Adição e Recuperação: Rh e Ru	59
4.9.	Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	64
4.10.	Avaliação do uso de modificadores.....	65
4.11.	Testes preliminares: Análise direta de sólidos para o elemento Cobalto em materiais certificados (CRMs).....	67
4.11.1.	Curva de Pirólise e Atomização.....	67
4.11.2.	Determinação de Co por SS HR-CS GFAAS	69
4.11.3.	Limites de detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ)	69
5.	CONCLUSÃO	70
6.	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

Os elementos irídio (Ir), ósmio (Os), paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh) e rutênio (Ru) compõem o chamado Metais do Grupo da Platina (sigla em inglês, PGMs), devido a suas propriedades semelhantes, tais como: extremamente resistentes ao desgaste e corrosões, excelentes propriedades catalíticas, recicláveis, e ainda, alta longevidade (IPAc, 2023).

Em vista disso, a aplicabilidade destes metais abrange diversos setores industriais, como por exemplo, o automobilístico (desde tecnologia de células de combustíveis até conversores catalíticos) e ainda o farmacêutico (tal como, para a fabricação de drogas anticancerígenas) (IPAc, 2023). Face sua ampla utilização, e concomitantemente, seu elevado custo e complexidade de obtenção, os PGMs apresentam elevado valor comercial, tornando sua recuperação de fontes diversas uma abordagem atrativa do ponto de vista econômico e ambiental. Nesse contexto, desenvolver novas tecnologias analíticas (ou aprimorar tecnologias já existentes) para caracterizar materiais e determinar metais estratégicos de forma mais simples e sustentável, pode contribuir com políticas públicas e o fortalecimento do setor no país.

Técnicas analíticas espectrométricas são geralmente utilizadas para determinar esses elementos. Comumente, utiliza-se a espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou ainda, a espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), para determinações simultâneas em diversos tipos de amostras. Usualmente, os componentes da matriz das amostras podem causar interferências espectrais e não espectrais que prejudicam a precisão e/ou exatidão das medidas de alguns elementos, tal como o Rh e o Ru. Em vista disso, em alguns procedimentos analíticos para determinação de PGMs são necessários, incluindo etapas de digestão, separação e/ou pré-concentração por micro-ondas (Zambrzycka-Szelewa et al., 2017).

Atualmente a evolução das técnicas analíticas resultou na técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), possibilitando a medição de diversas linhas ao mesmo tempo, e por consequência, no monitoramento da vizinhança espectral, implicando na identificação de possíveis interferentes e ainda, em análises conjunta de diversos elementos (Adolfo et al., 2019). A técnica HR CS GFAAS, é frequentemente utilizada para determinar PGMs (Eskina, *et. al.*, 2020; Aneva, *et al.*, 1990; Zambrzycka-Szelewa *et al.*, 2017; Eskina *et al.*, 2016), devido a diversas vantagens, tais como: variedade de linhas analíticas, alta sensibilidade, menor consumo de reagentes, etc.

Devido as propriedades físico-químicas destes elementos, faz-se necessário o uso de altas temperaturas no programa de aquecimento, o que afeta diretamente na vida útil dos tubos de grafite pirolítico. Destarte, com a evolução das técnicas de impressão 3D e suas potencialidades para a área da química, especificamente, para a construção de uma plataforma alternativa para HR-CS GFAAS que será decomposta junto a análise, permitindo assim, a eficiência da atomização do elemento (por ocorrer diretamente na parede do tubo), tem sido um novo campo estudado em apenas dois artigos (Santiago, *et. al.*, 2021; Colares, *et. al.*, 2014), mas com resultados muito satisfatórios.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo a construção de plataformas alternativas com aditivos de PLA natural (impressas em impressora 3D em parceria com o grupo BioPolMat), almejando a determinação simultânea de Rh e Ru em amostras de resíduos eletrônicos empregando amostragem de sólidos (SS) em HR-CS GF AAS. Ademais, a averiguação de testes preliminares para análise direta de sólidos para o elemento Cobalto em materiais certificados (CRMs).

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. Metais do Grupo da Platina

Os elementos do grupo da platina: ródio, platina, paládio, rutênio, irídio e ósmio, são encontrados juntos na natureza (no mesmo minério), em conjunto com níquel e cobre. Em virtude da raridade de seus depósitos minerais e a complexidade de sua obtenção, sua produção anual atinge cerca de 400 toneladas, sendo a platina e o paládio os metais principais e o restante são extraídos como subprodutos dos mesmos (IPAa, 2023).

Seus procedimentos de extração podem ser divididos em produção primária e secundária, na qual ambos são totalmente dependentes um do outro. Dessa maneira, a produção primária consiste na perfuração e quebra do minério (em determinadas profundidades), seguida do seu transporte até a superfície para ser triturado e moído em partículas finas, a fim de serem submetido ao procedimento de flotação de espuma, sendo logo seco e fundido a 1500°C. A partir disso, os PGMs são refinados através dos procedimentos de extração por solvente e técnicas de troca iônica.

Dessa maneira, a produção secundária, representa o processo de reciclagem destes metais, isto é, consiste na recuperação destes metais provenientes de produtos e ainda, de subprodutos e resíduos do processo primário. Este processo é de extrema importância, pois contribui efetivamente, apresentando valores significativos, como por exemplo a recuperação de catalisadores automobilísticos que representou 28% da demanda bruta no ano de 2010 (IPAb, 2023). A produção secundária consiste em duas etapas. Primeiro, os materiais são fundidos ou dissolvidos para permanecerem concentrados. Em seguida, assim como na produção primária, são refinados para serem separados. Destaca-se que o processo de produção primária se concentra 95% na África do Sul, Zimbábue, Estados Unidos e Rússia, enquanto o secundário apresenta mais de 70% na Bélgica, Reino Unido, Alemanha, Japão, Estados Unidos e China (IPA, 2022).

Em vista disso, e das excelentes propriedades apresentadas por esses elementos, tais como altamente resistentes ao desgaste, manchas e ataques químicos; duráveis; altas propriedades catalíticas; e recicláveis, suas aplicações têm sido atrativas para diversos setores, dentre os quais se podem destacar: automotivo (na produção de catalisadores, que em 2021, representou mais de 71% da demanda mundial de platina, paládio e ródio), saúde (medicamentos anticâncer, cardíacos, odontológicos, etc), aparelhos tecnológicos (celulares, computadores, etc), tecnologia de células combustíveis, joias e etc. (Pawlak *et al.*, 2014).

Dessa forma, visto a importância de tais elementos, técnicas de espectrometria de emissão óptica (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) são comumente utilizadas para análises destes elementos. Entretanto, devido à alta complexidade da separação do analito dos sinais interferentes para determinadas matrizes, a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (GF AAS) tem se mostrado extremamente eficiente e promissora (Orecchio & Amorello, 2019).

Na literatura, diferentes amostras contendo ródio e platina (dentre outros PGMs) têm sido analisadas por GF AAS, entre as quais se destacam partículas insolúveis no ciclo do combustível nuclear (Schmiedel *et al.*, 1989); água de rio, de escoamento de estradas e esgoto (Zambrzycka-Szelewa *et al.*, 2017); placas de circuito impresso (Eskina *et al.*, 2020); catalisadores automotivos, ingredientes farmacêuticos ativos (Resano *et al.*, 2015) etc.

1.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

1.2.1. Histórico

Desde décadas antes dos estudos de Isaac Newton (1643-1727), a luz sempre foi um objeto de interesse de estudo para muitos cientistas. Por volta de 1802, os cientistas Willian Wollaston e Fraunhofer deram início aos estudos sobre a absorção da luz, descobrindo as linhas escuras no espectro da luz solar, e ainda, que estas são resultados da absorção de parte da energia da luz. Mais tarde, em 1820, seus estudos foram aperfeiçoados por Brewster que estipulou que tais linhas aconteciam em virtude da presença de vapores atômicos na atmosfera, os quais seriam responsáveis por absorver parte dessa radiação (Pacheco, 2022).

Em 1860, Gustav Kirchoff e Bunsen verificaram o fenômeno de absorção e emissão, da qual estabeleceram o princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica (AAS), que afirma “em condições especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles sejam capazes de emitir”, em outras palavras, que cada átomo pode somente absorver e emitir radiação em um mesmo comprimento de onda. Tal conclusão foi resultado de estudos sistemáticos de diversas linhas do espectro dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004).

Posteriormente, em 1900, o cientista Max Planck introduziu o conceito de “quanta” (atualmente conhecido como fóton), estabelecendo a lei quântica de absorção e emissão da radiação, afirmando que os fenômenos de absorção e emissão acontecem, apenas, quando um

átomo recebe determinada radiação de comprimento de onda, isto é, trocavam por meio de “pacotes de energia” (quanta). Dessa forma, quando é incidida a energia da fonte de radiação eletromagnética em um átomo gasoso no estado fundamental (de menor energia), ele absorve um “quantum” de energia que faz com que ele passe para o estado excitado (de maior energia). Depois da absorção, o átomo retorna ao seu estado fundamental liberando essa energia, na forma de luz ou calor. Destaca-se que, a concentração de átomos no estado fundamental está diretamente relacionada com o a quantidade de radiação absorvida. (Welz; Sperling, 1999).

Em 1955, o físico Alan Walsh, com base nos estudos anteriores, propôs o conceito de espectrometria de absorção atômica e montou o primeiro modelo de espectrômetro de absorção atômica, sendo conhecido como o “pai” da técnica, em virtude de suas contribuições significativas no desenvolvimento da lâmpada de catodo oco. A princípio, Walsh propôs uma fonte contínua de radiação. Entretanto, não havia recursos necessários na época, pois seriam necessários monocromadores de alta resolução, para separar as linhas espectrais e assegurar a relação entre a absorção e a concentração (Amorim, *et. al.*, 2008). Baseando-se nos estudos de Paschen, que havia desenvolvido um protótipo de uma lâmpada de catodo oco (HCL), aperfeiçoou a lâmpada, garantindo a estabilidade e empregabilidade da mesma, como fonte de linha.

Dessa maneira, os primeiros espectrômetros eram compostos por uma chama (como atomizador), uma lâmpada de catodo oco (como fonte de radiação), um monocromador (para selecionar o comprimento de onda estudado) e uma válvula fotomultiplicadora (que é responsável por transformar a energia da radiação eletromagnética não absorvida em sinal elétrico). Ressalta-se que, nos equipamentos antigos, as lâmpadas de catodo oco eram moduladas mecanicamente por um “chopper” (interceptor rotatório), que tem a função de garantir que o detector analise, somente, a radiação advinda da fonte de radiação, evitando assim, que as radiações emitidas pelo atomizador interfiram na quantificação. (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004).

Em 1959, o cientista Boris V. L’Vov propôs a atomização em forno de grafite para absorção atômica, aumentando a sensibilidade da técnica. Em 1979, Harnly propôs a utilização da lâmpada de xenônio como fonte contínua, para ambas as técnicas de atomização, e ainda, possibilitando a detecção simultânea. (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004).

1.2.2. Princípios Fundamentais

O espectômetro de absorção atômica é um equipamento que possibilita a determinação de elementos em soluções líquidas e gasosas. Um equipamento com fonte contínua e de alta resolução (HR-CSAAS) fundamenta-se na absorção de radiação primária pelos átomos gasosos do analito em seu estado fundamental. Dessa forma, o sinal de absorbância representa uma medida da concentração do analito na amostra (Jena, 2014). Em vista disso, cada equipamento é composto, basicamente, por fonte de luz, atomizador, monocromador, detector e unidade de avaliação (vide Figura 1). Ressalta-se que existem diferentes tipos de atomizadores, entre eles: chama ar/acetileno, chama acetileno/óxido-nitroso; em tubo aquecido acoplado a gerador de hidretos; geração de vapor frio de Hg; eletrotérmicos (forno de grafite, filamento de tungstênio) (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004).

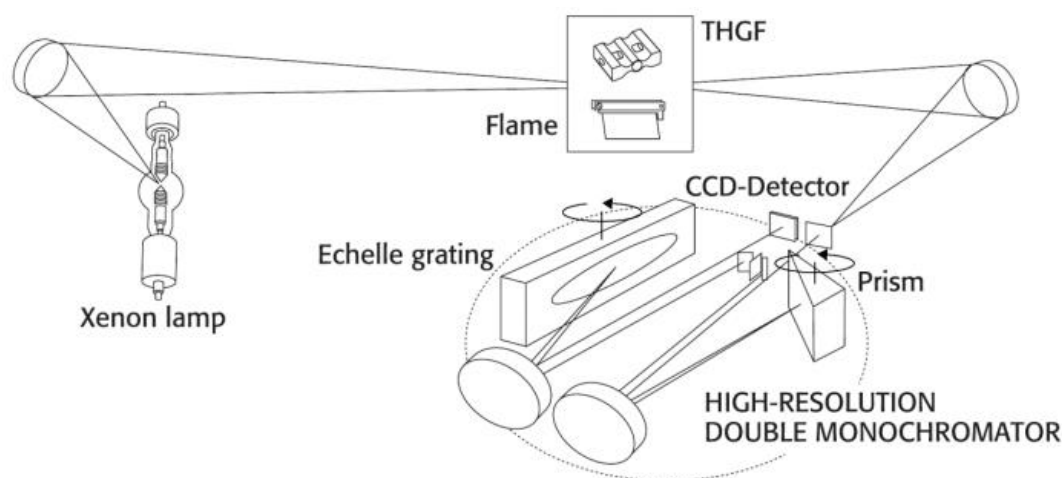


Figura 1. Caminho Ótico HR-CS GF AAS.
Fonte: Manual ContrAA700, pg. 28 (Jena, 2014).

Sabendo que as fontes de radiação são responsáveis por promover a excitação de elementos capazes de emitir radiação nas regiões do visível e ultravioleta, destaca-se que as principais fontes são as lâmpadas de catodo oco (HCL – do inglês Hallow Cathode Lamp), lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL - Electrodeless Discharge Lamp - para fonte de linhas) e lâmpada de arco de xenônio (para fonte contínua).

As HCL funcionam a partir de uma descarga em um recipiente fechado, devido a aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e o anodo, em baixa pressão (1 a 4 mmHg), contendo gás neônio ou argônio. Tal efeito, provocará a ionização do gás de enchimento e por consequência,

acarretará a formação de íons, que se colidirão, resultando em energia suficiente para a excitação. Sabendo que o elemento no estado excitado é instável, para retornar ao estado fundamental, ele irá emitir a energia armazenada na forma de radiação eletromagnética (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004). A lâmpada de arco de xenônio foi desenvolvida para substituir as lâmpadas HCL, sendo uma fonte contínua, usada para todos os elementos. Tal fato é possível devido a otimização da geometria especial de seu eletrodo, que possibilita o fenômeno chamado “hot-spot” (arco-quente), assegurando uma densidade de radiação elevadíssima e uma emissão contínua. Dessa forma, como emite comprimentos de onda em todo o aspecto, a lâmpada é capaz de analisar todos os elementos e linhas do analito, sem as restrições do modelo HCL, tal como a intensidade da emissão.

O monocromador tem a função de separar a linha espectral do analito das demais linhas emitidas, por meio de um prisma ou ainda uma rede de difração (acoplado com duas fendas estreitas para, respectivamente, a entrada e a saída da radiação). Já o prisma ou a rede de difração irão decompor o feixe de radiação e assim, a fenda de saída, selecionará o comprimento almejado. Por fim, os detectores de um espectrômetro são responsáveis por transformar a energia recebida, proveniente do monocromador, em um sinal elétrico. Nesta técnica, utiliza-se os detectores de estado sólido (CCD – do inglês Coupled-Charge Device), ou também conhecidos como fotomultiplicadoras, que serão acoplados a um microcomputador, podendo ser executadas várias funções, tais como: registrar o sinal de absorbância, construção da curva de calibração, verificação dos coeficientes de correlação, etc (Costa, 2022).

O mecanismo é fundamentado na Lei de Lambert-Beer, na qual afirma que a radiação absorvida é proporcional a concentração do analito, vide a equação 1 (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, A= absorbância; T= transmitância; I_0 = intensidade da radiação incidente no atomizador; I = radiação não absorvida pelos átomos ou íons; a = constante de absortividade; b = caminho óptico; c = concentração do analito.

1.2.3. Espectrometria de Absorção Atômica em Forno De Grafite com Fonte Contínua de Alta Resolução

Apesar das grandes descobertas que permearam os anos de 1860, com a apresentação dos fenômenos de absorção e emissão de energia, foi apenas em 1954, por meio do cientista australiano Alan Walsh, que baseando-se neste estudo, foi proposta uma técnica analítica para a determinação elementar, a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*). Contudo, a técnica teve repercussão no meio acadêmico, somente, depois dos estudos do cientista russo Boris V. L'Vov que, dois anos após a apresentação do FAAS, propôs um espectrômetro de absorção atômica que usava o forno de grafite como atomizador eletrotérmico (GF AAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), o que lhe proporcionava uma sensibilidade significativamente maior dos limites de detecção (Amorim, et. al., 2008).

O primeiro GF AAS proposto por L'Vov consistia em uma câmara contendo argônio com janelas de quartzo, pela qual passava o feixe de radiação. Neste, os tubos de grafite possuíam 10cm de comprimento e eram revestidos internamente com uma folha de tântalo (para que não ocorresse a difusão dos átomos através das paredes dos tubos de grafite). A amostra era colocada sobre um eletrodo de grafite móvel (o solvente era evaporado fora do percurso óptico), e em seguida, o conjunto era introduzido dentro do tubo de grafite central, a fim do resíduo ser evaporado e o analito, atomizado (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007). Com a atomização eletrotérmica, foram obtidos melhores limites de detecção do que a técnica de atomização em chama, dessa maneira, L'Vov, aprimorou o tubo, reduzindo suas dimensões e mudando suas condições de aquecimento, substituindo o revestimento das folhas de tântalo pelo uso do grafite pirolítico (revestindo os tubos internamente e externamente), em virtude da sua baixa porosidade, sendo mais resistente ao ataque químico, o que por consequência, melhorou efetivamente o desempenho do método.

Em 1967, Massmann, baseando-se nos estudos de L'Vov, apresentou uma novo modelo do instrumento, para utilização em laboratórios de rotina, contribuindo para o avanço da técnica. Esta versão se apresentava como um modelo compacto do aparelho King, sendo aquecido pelo efeito Joule, no qual afirma que o aquecimento resistivo pode ser variado pelo controle da corrente elétrica aplicada entre os eletrodos, permitindo que o equipamento atinja a temperatura limite do grafite, cerca de 3000°C (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007). No modelo de Massmann, os tubos e os contatos de grafites eram protegidos interna e externamente por argônio, fluindo a uma vazão constante, sendo que as soluções aquosas (volume < 50µL) eram inseridas no tubo através de um

pequeno orifício localizado na superfície superior do tubo, Figura 2. Apesar disso, os limites de detecção apresentados foram, em média, 10 vezes pior do que o obtido na antiga versão do equipamento. Tal fato pode ser justificado pela utilização do fluxo constante de gás argônio, durante todo o programa de aquecimento. Logo, nos aparelhos atuais, o fluxo é interrompido na etapa de atomização.

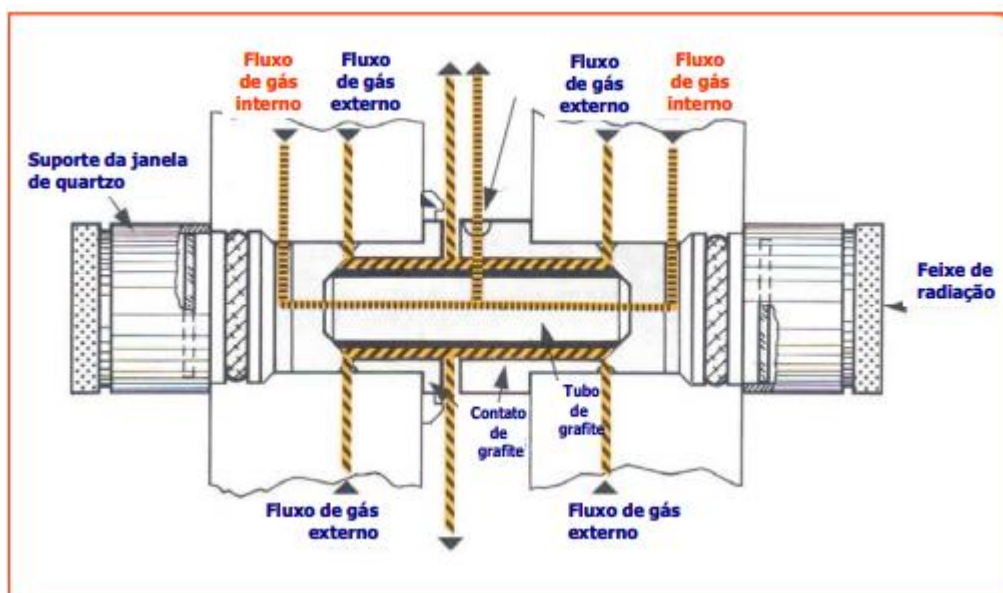


Figura 2. Corte transversal de forno de grafite comercial a partir da proposta de Massmann
Fonte: Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007.

Tal modelo serviu como base para a comercialização do equipamento em 1970, permanecendo até os dias atuais. Nesta técnica, o programa de aquecimento é composto por três etapas principais:

- (i) **Secagem:** Etapa responsável pela evaporação do solvente. Comumente, utiliza-se a temperatura de ebulição do solvente. A sua duração, fundamenta-se, no volume de amostra injetado e do tipo de tubo utilizado.
- (ii) **Pirólise:** Etapa responsável pela eliminação de componente orgânicos e inorgânicos da matriz, sem que ocorra a perda do analito. É um momento de grande importância, pois, pode ser atribuída como uma etapa de pré-tratamento da amostra, dentro do tubo. Visto que, de uma etapa realizada com sucesso, se obtém baixos sinais de fundo, que são resultados de processos de absorção molecular e espalhamento de radiação. Dessa forma, quanto maior a temperatura de pirólise, melhor a segregação de concomitantes

indesejados e por consequência, menor sinal de fundo. A temperatura utilizada é dependente do comportamento termoquímico das espécies químicas envolvidas.

- (iii) **Atomização:** Etapa responsável pela vaporização do resíduo, em que são gerados átomos no estado fundamental, na qual a temperatura deve ser suficientemente alta para gerar a nuvem atômica no menor tempo possível, mas de maneira que não deteriore os tubos e os contatos de grafite.

Comumente, utilizam-se outras duas etapas no programa de aquecimento, que são a etapa de limpeza e de resfriamento (na maioria dos equipamentos, é feita automaticamente). A etapa de limpeza tem como objetivo a eliminação dos contaminantes, a fim de assegurar que não ocorra o efeito de memória. Costuma-se utilizar uma temperatura de 200 a 300°C maior do que a temperatura de atomização, durante (por exemplo) 1s. Dessa maneira, a duração dos programas de aquecimentos varia de acordo com o tipo da análise (sólidos ou líquidos) e do tipo de amostra (simples ou complexas). Para o caso de análise direta de sólidos a etapa de secagem é desnecessária. Ressalta-se que as melhores temperaturas das etapas de pirólise e de atomização são resultados de estudos experimentais, realizados através das curvas de temperatura de pirólise (na qual, fixa-se a temperatura de atomização recomendada e varia-se as temperaturas de pirólise) e de atomização (como é um estudo seguido dos testes para melhor temperatura de pirólise, utiliza-se então, a melhor temperatura definida no estudo de pirólise e varia-se as temperaturas de atomização) de cada analito, em cada matriz. Todas as etapas podem ser contempladas na Figura 3.

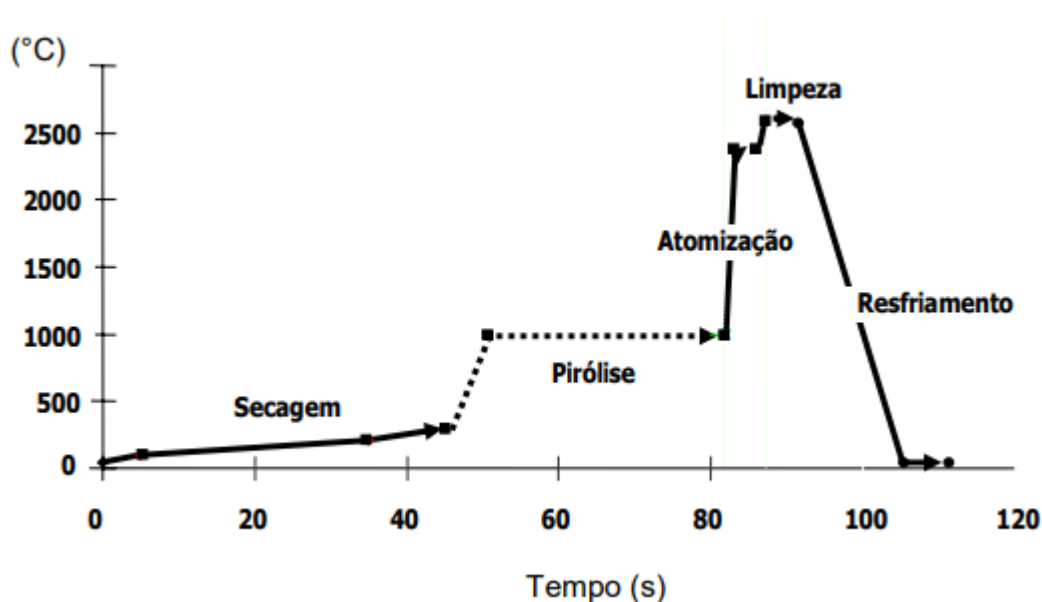


Figura 3. Representação gráfica de um programa de aquecimento
Fonte: Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007.

1.2.3.1. Condições STPF - *Stabilized Temperature Platform Furnace*

Apesar da grande popularidade atingida pelos espectrômetros comerciais no momento que foram lançados, houve também, grande descontentamento frente aos problemas que se apresentaram, visto que a absorção em forno de grafite foi vendida como um acessório para os instrumentos feitos para absorção em chama. Entre os diversos problemas apresentados, destacam-se:

- (i) **Sinal transiente de absorção:** como a atomização eletrotérmica era muito rápida, os instrumentos não conseguiam oferecer os valores reais de absorbância;
- (ii) **Sinais não reprodutíveis:** como as medidas de absorbância em altura do pico dependiam do mecanismo de atomização e da condição do grafite, os sinais não eram reprodutíveis;
- (iii) **Interferências:** Os fornos de Massmann não eram isotérmicos, logo, apresentavam muitas interferências.

Sabe-se que nos fornos não isotérmicos, o aquecimento é longitudinal, isto é, seu aquecimento não é homogêneo ao longo de todo o tubo, fazendo com que a parte central possua

maior temperatura em relação as extremidades (Figura 4a), sendo que tal disparidade seja exorbitante, podendo ser superiores a 1000°C. Este fato implica que, na etapa de atomização, os átomos formados que se deslocarem para as extremidades mais frias, podem sofrer condensação e/ou recombinação, interferindo diretamente na determinação do analito (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007). A fim de resolver este problema, foi desenvolvido os fornos isotérmicos, com aquecimento transversal, na qual os eletrodos são localizados transversalmente à direção do feixe de radiação, resultando em um aquecimento mais homogêneo ao longo do tubo, com diferenças mínimas entre a parte central e as extremidades (Figura 4b).

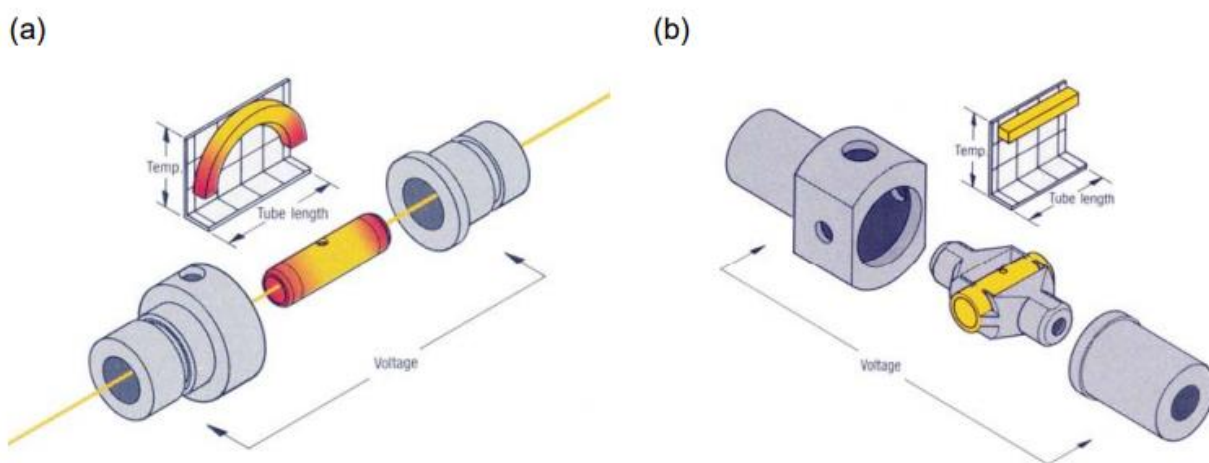


Figura 4. Fornos com aquecimento (a) longitudinal e (b) transversal
Fonte: Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007

Estudos apresentados por Slavin, *et. al.* (1971), criaram as condições STPF (do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*, no português: Forno de plataforma com temperatura estabilizada), que selecionaram as melhores condições para garantir uma boa análise. As condições são:

- (i) Utilização das plataformas de L'Vov;
- (ii) Tubo de grafite pirolítico;
- (iii) Uso de modificadores químicos;
- (iv) Interrupção do fluxo de gás argônio (gás de proteção) durante a etapa de atomização;
- (v) Uso de uma fonte de aquecimento que possibilite taxa de aquecimento elevada ($>1000^{\circ}\text{C.s}^{-1}$);
- (vi) Cálculo das concentrações dos analitos a partir das áreas dos sinais analíticos (integração do sinal transiente);

- (vii) Uso de sistema de correção baseada no efeito Zeeman.

1.2.3.2. Plataforma de L'Vov

A plataforma desenvolvida por L'Vov, tem formato semelhante a um “barco”, sendo construída totalmente de grafite pirolítico. Nesta plataforma, a amostra (sólida ou líquida) é colocada, sendo deslocada para o interior do tubo, permanecendo no centro. Em virtude do pouco contato físico entre a plataforma e a parede do tubo de grafite, o seu aquecimento ocorre majoritariamente por irradiação, uma vez que, a parede do tubo incandescente causa o aquecimento do gás, o que por consequência, promove o aquecimento da plataforma (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007).

Na etapa de atomização, quando o tubo de grafite é aquecido extremamente rápido, a temperatura da plataforma aumenta em uma velocidade menor do que a da parede do forno e assim, atinge o equilíbrio térmico com o gás interno. Dessa forma, quando o interior do tubo atinge o equilíbrio térmico, os átomos são expostos à uma atmosfera de temperatura igual ou maior do que a da superfície da plataforma. Vale ressaltar também que o contrário pode acontecer, na qual, quando a amostra é colocada diretamente na parede do tubo, na etapa de atomização, a temperatura da parede é maior, logo, os átomos são expostos a uma atmosfera ligeiramente mais fria (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007).

Geralmente a utilização da plataforma tem apresentado diversas vantagens, sendo: melhores condições de atomização, garantindo melhor sensibilidade a técnica (mesmo que exija maior tempo nesta etapa e maiores temperaturas); menor absorção de fundo (devido a menor probabilidade de recombinação, há menor absorção molecular); diminuição das interferências. Destaca-se que, para analitos de difícil atomização, uma melhor sensibilidade é obtida em tubos sem plataformas.

1.2.3.3. Modificadores Químicos

O modificador químico é um reagente, comumente um sal inorgânico, que é adicionado à amostra ou às soluções analíticas, em concentrações maiores do que a do analito. O modificador tem como objetivo, alterar o comportamento termoquímico do analito e da matriz (Pacheco, 2022) e pode atuar de duas maneiras:

- (i) Acelerando a remoção da matriz, na qual, o modificador irá volatilizar a matriz em temperatura mais baixa do que a do analito;
- (ii) Aumentar a estabilização térmica do analito, tornando-o mais refratário, evitando sua perda em temperaturas mais baixas.

Em vista disso, um bom modificador químico deve, impreterivelmente: garantir a estabilidade do analito até, no mínimo, temperaturas de 1000°C; ampla aplicabilidade; não deve causar danos ao tubo de grafite; deve estar disponível em alta pureza; e não deve provocar radiação de fundo alta (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2007).

Assim, existem dois tipos de modificadores químicos: convencionais (que é adicionado antes, depois ou conjuntamente com a amostra) e os permanentes (é introduzido no tubo de grafite antes, sendo necessário uma etapa de aquecimento para sua fixação na superfície do tubo ou ainda, introduzida na superfície da plataforma, também necessitando de uma etapa de aquecimento para sua fixação). Destaca-se que os modificadores permanentes apresentam mais vantagens quanto aos convencionais, pois, são: mais simples, de baixo custo, possibilitam análises mais rápidas, melhores limites de detecção, aumento da vida útil do tubo de grafite, e etc. (Pacheco, 2022).

1.3. Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva, também chamada de impressão 3D ou prototipagem rápida, é o conjunto de tecnologias de fabricação de peças e dispositivos que permite a criação de objetos tridimensionais. Em outras palavras, é capaz de construir objetos desde sua estrutura básica original, por meio da deposição de sucessivas camadas de determinado material, orientadas de acordo com o modelo digital gerado da peça produzida, ao contrário dos processos de fabricação convencionais em que a forma final é criada a partir da retirada (subtração) de porções do material (Liu et al., 2014). Em vista disso, a técnica oferece diversas vantagens quando comparada com o processo de fabricação convencional, tais como: a produção de materiais complexos de maneira simples; processo mais rápido; boa precisão; ampla possibilidades de matéria-prima; e etc. (Gross et al., 2017).

O processo de fabricação de um objeto pela impressão 3D é composto de diversas etapas. Dessa forma, destaca-se que, independentemente do tipo de impressora, todos começam pela modelação digital do objeto através do software *CAD* (do inglês, *computer-aided design*), salvo em formato STL (do inglês, *stereolithography*), o que possibilita que seja utilizado em qualquer impressora 3D. Ressalta-se que este formato foi criado em 1987, pela *3D Systems Inc.*, e admitido como padrão pela indústria de impressão 3D (Duarte, 2016). Logo, o objeto é modelado pelo *software*, convertido para o formato STL (que detalha toda a estrutura do modelo, por meio das coordenadas dos vértices que compõem suas superfícies), na qual o arquivo é enviado para o *software* CAM (*Computer Aided Manufacturing*), que tem a função de processar como o objeto será impresso, isto é, os parâmetros de sua impressão, designando o caminho que deverá ser percorrido pela impressora para ocorrer a deposição de cada uma das camadas, a partir do arquivo digital.

Entre as tecnologias empregadas nesta impressão, as mais conhecidas são estereolitografia (SLA), sinterização seletiva a laser (SLS), impressão por jato de tinta (*inkjet printing*), fabricação de objeto laminado (LOM), impressão direta (metal e bioimpressão) e a modelagem por fusão e deposição (sigla em português, FFF; em inglês FDM, *fused deposition modeling*)(Gross et al., 2017).

Em vista disso, a impressão 3D tem crescido e ganhado popularidade em função da capacidade de imprimir protótipos para diversas aplicações, tais com: automotiva, aeroespacial,

alimentícia, biológica, entre outras (Gross et al., 2014; Kitson et al., 2012; Chen et al., 2014; Comina, Suska & Filippini, 2014; Anderson et al., 2013).

1.3.1. Origem

Partindo da ideia de criar objetos em três dimensões através da sobreposição de camadas finas de determinado material, Blather no final do século XIX, propôs a fabricação de mapas de relevo, construídos com placas de cera sobrepostas, a fim de confeccionar estruturas com contornos complexos. Contudo, foi apenas em 1964, que Zang deu continuidade ao projeto, propondo o “empilhamento alternado de camadas de material transparente com folhas impressas”, elucidando formações de porções de terra extremamente detalhados das propriedades da superfície modelada (Duarte, 2016). Em 1976, DiMatteo, sugeriu que o empilhamento de materiais deveria ser previamente cortado, através de processos comuns de usinagem, a fim de construir estruturas em três dimensões complexas.

Os primeiros equipamentos de impressão 3D, ou ainda, no início denominada como prototipagem rápida, desenvolveram-se no final dos anos 80, com a técnica de estereolitografia (SLA). A história do desenvolvimento desta técnica, inicia-se por volta de 1980, com o pesquisador Hideo Kodama do Instituto Municipal de Investigação Industrial de Nagoya (Japão), que mesmo criando a abordagem de cura a laser com feixe único e depositando a primeira patente, devido à falta de recursos, não pode dar prosseguimento a pesquisa. Apesar disso, seus trabalhos são reconhecidos como os pioneiros para a impressão 3D (Saldanha, 2023).

Concomitantemente, outros trabalhos estavam sendo desenvolvidos. Nos EUA, em 1982, o cientista Alan Herbet foi impedido de continuar seus estudos na área, pela companhia que trabalhava, *3M Graphic Technologies Sector Laboratory*. Enquanto na França, em 1984, o pesquisador Jean-Claude Andre realizou o depósito da patente *Apparatus for Fabricating a Model of an Industrial Part* pelo Centro Nacional Francês de Investigação Científica (CNRS).

Apesar destes estudos, a primeira patente de impressão 3D foi depositada em 1986, pelo cientista americano Charles Hull (Hull, 2015), que trabalhava na empresa de fabricação de sistemas UVP Inc®. Atualmente, Hull é cofundador da empresa global 3D Systems®, responsável por projetar, fabricar e vender impressoras 3D, bem como seus para materiais de impressão, scanners, dentre outros serviços (3D SYSTEMS, 2023).

1.3.2. Técnica de Filamento Fundido

A técnica de Filamento Fundido (FFF), também denominada como Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), foi comercializada, pela primeira vez, em 1988 por Scott Crump da Stratasys Inc (Duarte, 2016; Gross, *et al.*, 2017). A FFF consiste em um filamento, que são puxados através de um bocal de extrusão aquecido. Nesta extrusão, o material termoplástico, se torna semissólido e dessa forma, como o bocal pode se mover em 3 eixos em relação ao objeto, o material é depositado em camadas sucessivas, em uma plataforma móvel. Assim, depois da deposição, a primeira camada endurece, permitindo que as outras deposições ocorram. Logo, a cada camada impressa, a plataforma desce, vide Figura 5. Este processo se repete, até que o objeto desejado seja finalizado.

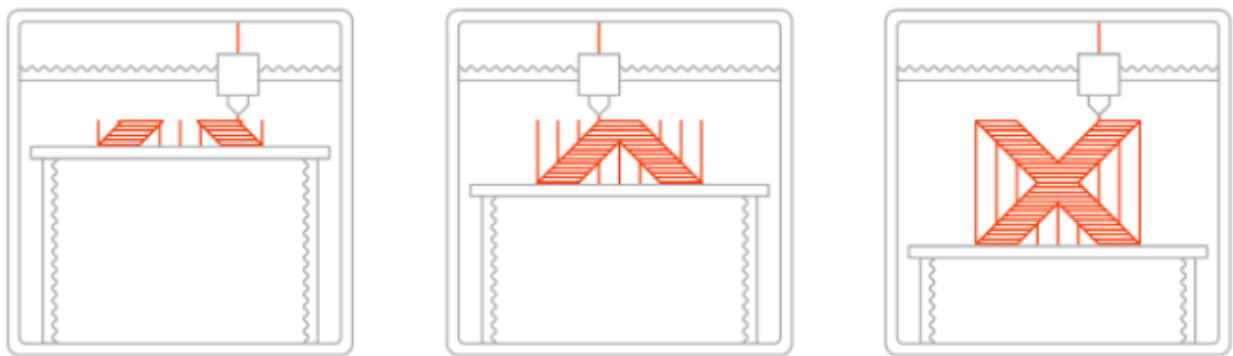


Figura 5. Figura representativa do processo de impressão 3D pela FFF.

Fonte: VIA, 2019.

A técnica FFF tem a capacidade de melhorar os processos de fabricação, com objetos de qualidade, pois possui:

- (i) Baixo consumo de reagente;
- (ii) Baixo consumo de energia;
- (iii) Relativa simplicidade;
- (iv) Versatilidade (permite o uso de diversos materiais poliméricos como poli (ácido láctico) (PLA), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), entre outros filamentos termoplásticos como o álcool polivinílico (PVA), polietilenotereftalato (PET), náilon, e filamentos compósitos).

Apesar da facilidade no processo de impressão, bem como a alta aplicabilidade em produção de larga escala, uma das principais desvantagens da técnica é o comprometimento da qualidade da impressão. Isto ocorre, pois, durante a impressão podem ser gerados defeitos de superfície e heterogeneidades na densidade e no diâmetro da matriz. Entretanto, algumas estratégias, tal como o aumento da temperatura da extrusora ou da plataforma, podem ser utilizadas para minimizar os efeitos descritos (Gross, *et al.*, 2017).

1.3.3. Aplicações na Química Analítica

Na área de química analítica, atenta-se que a maior parte das aplicações da tecnologia de impressão em 3D são reportadas para a fabricação de dispositivos para separação e extração (Wang *et al.*, 2021a), em microfluídica (Duarte, 2017; Wang *et al.*, 2021), e em eletroanalítica (Ferreira *et al.*, 2021). Dessa maneira, sabendo que na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), amostras complexas e analitos refratários reduzem a vida útil das plataformas e tubos de grafite pirolítico, o uso de plataformas alternativas construídas pela impressão 3D demonstra grande potencial, além de ser atraente do ponto de vista econômico.

A primeira proposta de plataforma descartável em HR-CS GFAAS foi feita confeccionando manualmente um fino filme a partir da mistura de amido de milho e sorbitol na proporção (m/m) 70:30 (Colares *et al.*, 2014). Os autores aplicaram essa plataforma na determinação de Mo e V em amostras biológicas, vegetais e geológicas. A fabricação em 3D por com filamento fundido (FFF), constitui uma opção atrativa para confeccionar plataformas de forma rápida, repetitiva, com precisão, inclusive a partir de filamentos compósitos que podem conter modificadores químicos e até padrões de calibração. Logo, tais plataformas apresentam potencial de substituir as plataformas convencionais de grafite pirolítico, como comprovado no trabalho de Santiago *et al.* (2021), com recuperações satisfatórios para o cobalto.

Em vista disso, neste trabalho foram construídas plataformas de PLA em impressão 3D para substituição das plataformas tradicionais de grafite pirolítico em GFAAS na avaliação dos elementos Rh e Ru.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo geral projetar, desenvolver e aperfeiçoar plataformas poliméricas por impressão 3D para a técnica HR-CS GFAAS e aplicar na determinação dos elementos Rh e Ru.

2.2. Específicos

- (i) Aperfeiçoar o desenvolvimento de plataformas poliméricas por impressão 3D;
- (ii) Avaliar o desempenho das plataformas poliméricas em relação as plataformas convencionais de grafite pirolítico na determinação de Rh e Ru em diversas matrizes;
- (iii) Avaliar o desempenho das plataformas poliméricas na determinação de Co em tecido vegetal e animal para amostragem direta de sólidos;
- (iv) Disseminar os conhecimentos adquiridos em revistas científicas especializadas da área, em congressos/reuniões científicas, seminários entre outros.

3. METODOLOGIA

3.1. Metodologia – Determinação de Rh, Ru e Co

Neste tópico serão descritos todos os procedimentos de preparo das soluções e das amostras (algumas necessitaram de digestão assistida por radiação micro-ondas e outras por aquecimento condutivo em frasco fechado), bem como os cálculos para limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para a determinação de ródio, rutênio e cobalto empregando a HR-CS GF AAS.

3.1.2 Instrumentação

O laboratório onde a pesquisa foi desenvolvida contou com toda infraestrutura para a preparação de amostras e determinação dos analitos. Os seguintes equipamentos foram utilizados: espectrômetros de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua AnalytikJena contraAA 300 (chama) e contraAA 700 (forno de grafite); espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer modelo NexIon 2000B, digestores de amostras Anton-Paar Multiwave (Graz, Áustria) e Sistema de decomposição com aquecimento condutivo em frasco fechado (CHDS, Registro de Patente BR1020130228249, Instituto Nacional da Propriedade Industrial).

3.1.3 Amostras, reagentes e soluções analíticas

As amostras utilizadas nesta pesquisa foram cone de monitor, tela de monitor, placas de circuito eletrônico (PCB) e dois tipos de pós de lâmpadas, adquiridas por doação, para quantificação de ródio e rutênio. Foram obtidas amostras de catalisador de um Astra sedan (Chevrolet®, 2002), também para determinação de Rh e Ru.

A avaliação da análise direta de sólido com a utilização das plataformas de PLA, foi realizada através da análise de dois materiais de referência certificados de folha de espinafre (*Spinach Leaves*, NIST 1570a) e tecido de mexilhão (*Mussel Tissue Freeze-Dried*, NIST 2976).

As soluções analíticas foram preparadas a partir da diluição de padrões espectroscópicos de Rh (Fluka®, Chemika, Steinheim, Alemanha), Ru (Fluka®, Chemika, Steinheim, Alemanha) e Co (Hexis Científica®, Qhemis, Jundiaí, Brasil). Para o preparo de soluções e digestão das amostras foram utilizados HNO₃ 65% (Merck, Darmstadt, Alemanha) e HCl 37% (Merck, Darmstadt, Alemanha). As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de alta pureza a partir de

um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5TM combinado com deionizador Millipore Milli-QTM academic® (18,2 MΩ cm, Millipore).

3.1.4 Procedimento Experimental

Os materiais volumétricos foram descontaminados por imersão em banho de ácido nítrico (HNO₃) 10% (v.v⁻¹) por 24 h e posteriormente enxaguados com água deionizada.

Solução padrão de estoque contendo 1000 mg.L⁻¹ Rh foi utilizada para, por diluição, preparar soluções analíticas de 05 a 25 µg.L⁻¹ Rh. Todas as soluções foram acidificadas em água régia (HCl(3): (1)HNO₃), sendo 0,12 mol de HCl. Foram injetados no equipamento 20 µL da solução.

Solução padrão de estoque 1000 mg.L⁻¹ Ru foi utilizada para, por diluição, preparar soluções analíticas de 50 a 250 µg.L⁻¹ Ru. Todas as soluções foram acidificadas em água régia (HCl(3): (1)HNO₃), sendo 0,12 mol de HCl. Foram injetados no equipamento 20 µL da solução.

Solução padrão de estoque contendo 1000 mg.L⁻¹ Co foi utilizada para, por diluição, preparar soluções analíticas de 0,1 a 0,5 mg.L⁻¹ Co. Todas as soluções foram acidificadas a 0,1% (v/v) HNO₃. Foram injetados no equipamento 10 µL da solução.

3.1.5 Preparo das Amostras

As amostras de cone de monitor, tela de monitor, PCB e os dois materiais de pós de lâmpadas foram digeridos (n=3) em forno de micro-ondas empregando-se massa de 250 mg de amostra, adicionadas no frasco de quartzo. Foram adicionados 7,5 mL de água régia HCl:HNO₃ (3:1) e 2,5 mL de água deionizada. O programa de aquecimento foi realizado em 3 etapas: (1) 100-1000 W, rampa de 10min; (2) 1000 W, patamar de 30min; (3) 0 W, 15min de resfriamento, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de aquecimento para digestão das amostras em MW

Fase	Potência (W)	Tempo (min)
Rampa	100-1000	10
Patamar	1000	30
Resfriamento	0	15

Após as digestões, as soluções foram avolumadas para 25mL com água deionizada. A análise foi realizada em triplicata, para cada amostra.

A amostra de catalisador foi triturada e digerida em Sistema de Decomposição com Aquecimento Condutivo em Frasco Fechado (CHDS), com massa de 100mg. Foram adicionados 3mL de água régia HCl:HNO₃ (3:1) e 1mL de água deionizada. O programa de aquecimento foi realizado em 4 etapas: (1) 0-160°C, rampa de 20min; (2) 160°C, patamar de 20min; (3) 160-260°C, rampa de 20min; (4) 260°C, patamar de 40min, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento para digestão da amostra de catalisador em CHDS.

Fase	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Rampa	0-160	20
Patamar	160	20
Rampa	160-260	20
Patamar	260	40

Os tubos foram removidos do equipamento, quando atingiram a temperatura de 25°C. Após as digestões, as soluções foram avolumadas para 25 mL com água deionizada.

3.1.6 Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

Para os cálculos dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram utilizados os métodos propostos pela IUPAC. Dessa maneira, foram realizadas 10 medições do branco, sendo que o LOD pode ser calculado utilizando-se da equação descrita abaixo:

$$LOD = \frac{3,3 * s_x}{a} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo a o coeficiente angular e s_x o desvio padrão amostral, que por sua vez, pode ser obtido através da fórmula:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo X_i o valor individual das absorbâncias, $\bar{x}$ a média dos valores e n a quantidade de valores (tamanho da população). Desse modo, o LOQ, é tido como vezes maior do que o LOD, como observado na equação abaixo:

$$LOQ = 3 * LOD \quad \text{Equação 4}$$

3.2 Metodologia – Plataformas Poliméricas

Neste tópico será descrito os procedimentos para a planeamento, construção e descontaminação das plataformas poliméricas.

3.2.2 Instrumentação

As plataformas foram construídas pelo método FFF em impressora modelo Ender-3 Shenzhen Creality 3D Technology Co., Ltd[®] (Figura 6). Esta impressora pertence ao Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais (BioPolMat) coordenado pelo Prof. Hernane da Silva Barud (Universidade de Araraquara, UNIARA), parceiro deste projeto. Destaca-se que a plataforma foi desenvolvida no programa CAD e convertido em STL com o software livre Inventor LT 2013 (Autodesk[®]), possuindo dimensões similares ao da plataforma de grafite pirolítico comercial.

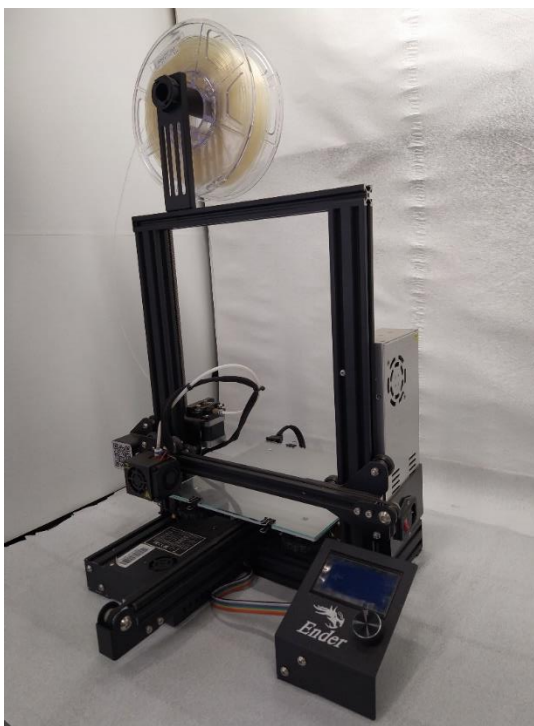


Figura 6. Imagem da impressora 3D utilizada para fabricação das plataformas poliméricas

Fonte: Autora.

3.2.3 Construção das plataformas

Este trabalho baseou-se nos estudos realizados por Santiago *et al.* (2021) para a escolha do material ideal para fabricação das plataformas. De acordo com os autores, o material, imprescindivelmente, deve: gerar baixo teor de cinzas (preferencialmente, nenhum); apresentar

bom perfil de decomposição; menor temperatura de decomposição térmica; e se possível, gerar chama incolor. Tais conjunturas são estritamente necessárias, pois, almeja-se a completa remoção da matriz polimérica, sem geração de resíduos (no interior do tubo de grafite do atomizador) e a minimização do branco analítico, de uma maneira rápida, acessível e eficiente.

Dessa forma, para os autores, o filamento de PLA natural foi escolhido para a construção da plataforma, apresentando resultados significativos para a determinação de Co. Na Figura 7 está apresentado o primeiro modelo de plataforma produzido por impressão 3D (à direita) em comparação com o original (à esquerda).



Figura 7. Primeiro modelo da construção da plataforma polimérica (à esquerda) e plataforma original de grafite pirolítico (à direita).

Fonte: Santiago et.al., 2021

O presente estudo, optou pela utilização do PLA natural como matéria-prima das plataformas alternativas, para dar prosseguimento ao trabalho, aperfeiçoando a estrutura da plataforma, otimizando o programa de decomposição e ainda, ampliando a sua aplicabilidade.

3.2.4 Descontaminação

As plataformas poliméricas foram expostas a dois procedimentos de descontaminação. O primeiro, por imersão em solução com detergente Extran[®] (10%, v/v), por 30min (sob agitação), seguido de enxágue com água em abundância. Em segundo, imersão no banho de HNO₃ (10%, v/v) por 30min, (sob agitação), seguida também de enxágue com água deionizada em abundância. Por fim, foram colocadas sob papel toalha, para serem secas, em temperatura ambiente e armazenadas no dessecador.

4. RESULTADOS

4.1. Otimização da estrutura das plataformas de PLA

Todas as plataformas poliméricas foram projetadas a partir do modelo original da plataforma de grafite pirolítico. A evolução da fabricação da plataforma em relação a plataforma comercial está ilustrada na Figura 8.

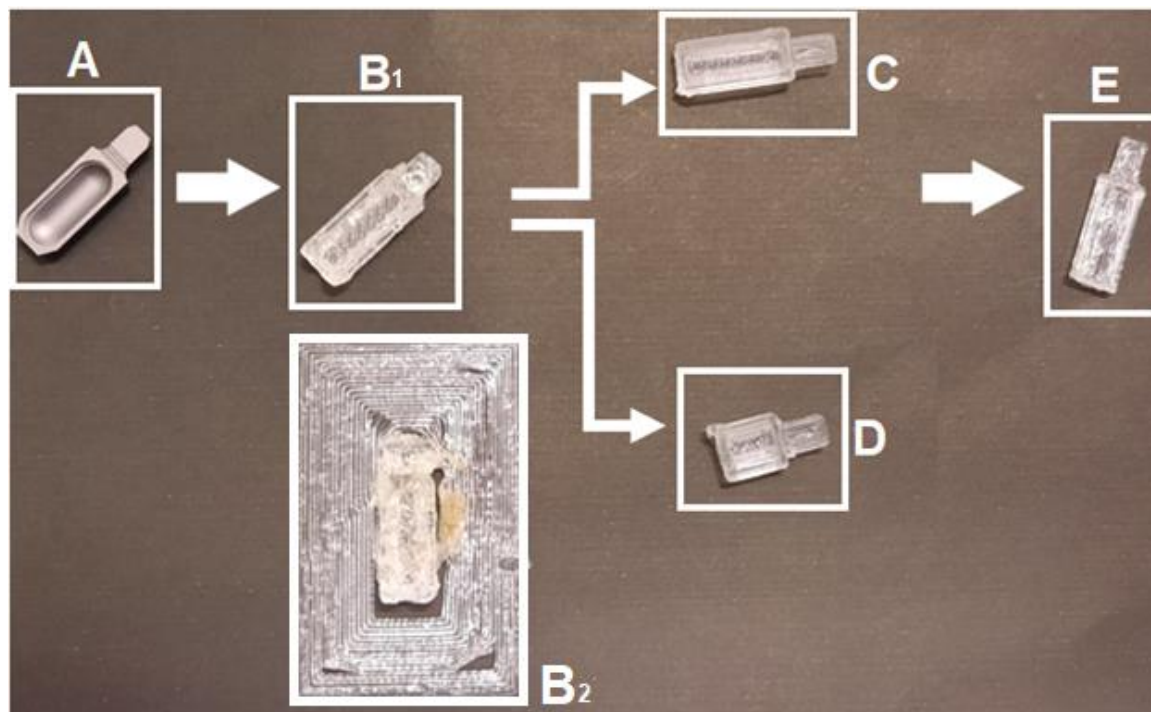


Figura 8. Evolução das plataformas poliméricas até o modelo mais recente. Modelo A é o modelo original de grafite pirolítico; Modelo B₁ é o primeiro modelo impresso, sendo B₂ o suporte para cada plataforma; Modelo C é resultado da otimização do programa de impressão, na qual foi possível a impressão de diversas plataformas de uma só vez; Modelo D representa uma plataforma alternativa proposta para as análises no GF AAS; Modelo E é a versão atual da plataforma otimizada

Fonte: Autora

Conforme observado na Figura 8, a plataforma original de grafite pirolítico (A) serviu como base para todos os outros modelos para melhorar a adaptação ao equipamento. O primeiro modelo impresso B₁, com massa de aproximadamente 55mg, estudado no trabalho de Santiago *et. al.* (2021), não gerou resíduos no interior do atomizador do tudo de grafite e resultou em boas porcentagens de recuperação no estudo da determinação de cobalto. Apesar da alta similaridade estrutural com a plataforma original (A), para a produção das plataformas B₁, de acordo com o programa utilizado na impressora 3D, houve-se a necessidade da criação de um suporte para cada plataforma, como pode ser visto em B₂. Dessa maneira, não era possível a impressão de uma

quantidade significativa de plataformas em uma mesma impressão, mediante o tempo e a quantidade de filamento usado.

Em vista disso, buscou-se um aperfeiçoamento do programa e da técnica de impressão, para aumentar a quantidade de plataformas impressas. Em parceria com o Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais (Universidade de Araraquara - UNIARA), foi desenvolvida uma plataforma polimérica que não necessitava da construção de sua base, e ainda, otimizou-se seu procedimento de impressão com a utilização de uma cola spray adesiva, específica para impressão 3D (a fim de que, durante a impressão, as plataformas ficassem fixadas no suporte de impressão), para proporcionar uma impressão mais eficiente.

Logo, com a aplicação da cola (usada antes de se iniciar o procedimento), ademais o novo modelo estrutural, maximizou-se a quantidade de plataformas por impressão, como observado na Figura 9. A partir dessa otimização, obteve-se o modelo de plataforma C (Figura 8) com variação de massa de 36 a 55 mg.

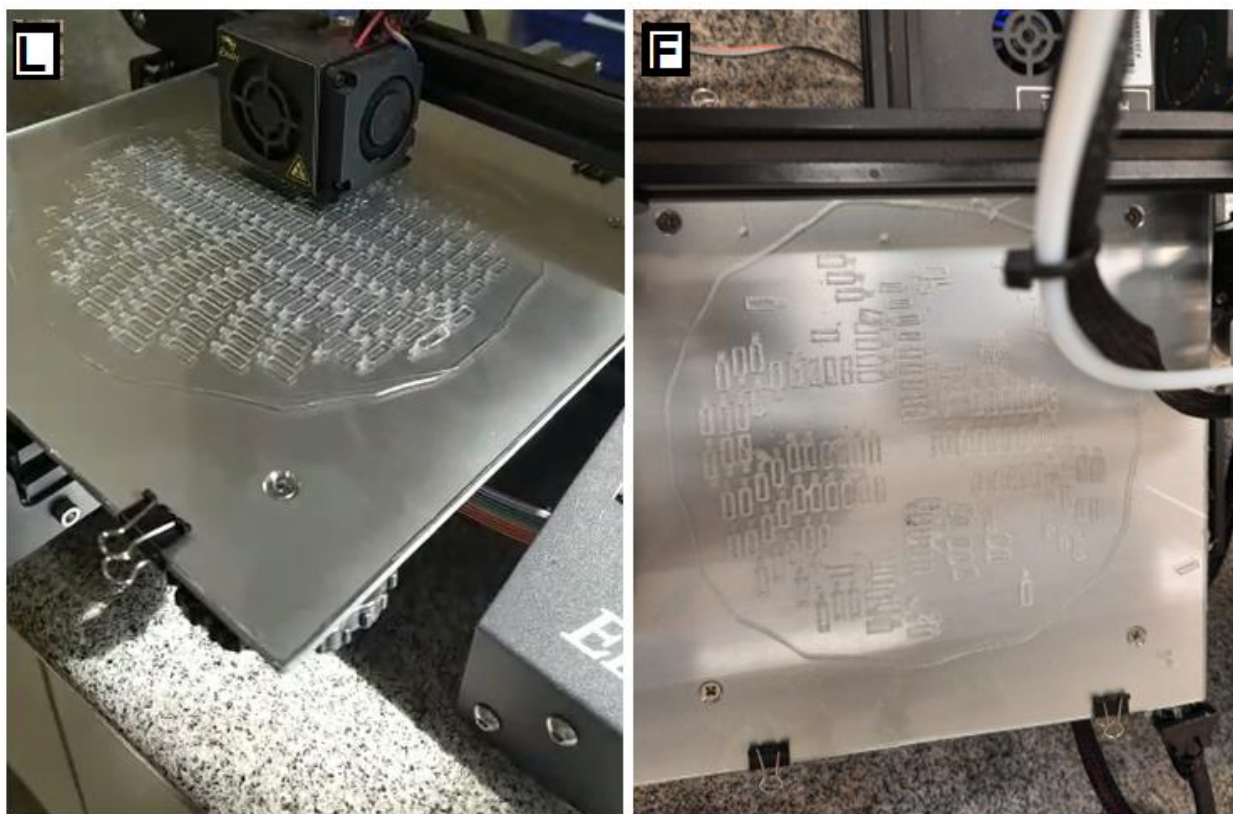


Figura 9. Foto lateral (L) e frontal (F) do suporte da impressora 3D no momento da impressão das plataformas poliméricas. **Fonte:** Autora

Logo, foi proposto um modelo estrutural alternativo (modelo D) com a redução do comprimento da plataforma, entretanto, mantendo-se a massa entre 45 e 55 mg. Este modelo foi

avaliado, porém, apresentou dificuldade na adaptação no equipamento no momento da pesagem. Por esse motivo, optou-se pela continuação do estudo com o modelo C.

A partir da utilização da plataforma na determinação de cobalto (Santiago *et al.*, 2021) e platina (Santiago, *et al.*, 2022), observou-se que, as plataformas de menor massa, apresentaram vantagens significativas, devido a sua decomposição mais rápida durante o aquecimento. Em vista disso, foram construídas novas plataformas (modelo E), mantendo-se a estrutura do suporte C, porém, com massa média de 32 mg, com redução significativa do tempo total do programa de aquecimento do forno de grafite. Dessa forma, o presente estudo foi prosseguido, com as plataformas do modelo E.

4.2. Otimização do programa de aquecimento com as plataformas de PLA

A partir da otimização da estrutura da plataforma, estudou-se o programa de aquecimento ideal para sua degradação e determinação do analito, tendo-se em vista o programa mais eficiente, rápido e mais vantajoso, sem geração de cinzas, frente a utilização do gás argônio e do ar comprimido. Destaca-se que uso do ar comprimido foi avaliado, em virtude da sua eficiência na decomposição de matéria orgânica, para futuras amostras (CALDEIRA, 1997).

Inicialmente, trabalhou-se com as temperaturas otimizadas no estudo de Santiago e colaboradores (2021), introduzindo ao programa de aquecimento duas etapas de secagem e de pirólise, ademais as de atomização, limpeza e utilização do ar comprimido. Dessa maneira, estudou-se a temperatura de 325°C na etapa de pirólise I, por 240s, com a vazão máxima ar comprimido (2 L.min⁻¹), conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa com temperatura de pirólise I a 325°C por 240 s

Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Gás	
				Purga	Adicional
Secagem I	80	6	15	Máx.	-
Secagem II	110	5	15	Máx.	-
Pirólise I	325	2	240	-	Máx.
Pirólise II	1000	100	10	Máx.	-
G. adapt.	1000	0	5	-	-
Atom.	2450	500	5	-	-
Limpeza I	2500	500	4	Máx.	-

A temperatura de 325°C não foi suficiente para completa degradação da plataforma na etapa de pirólise, conforme pode ser observado na Figura 10, que apresenta todo o processo de

degradação da plataforma até a etapa pirólise II a 1000°C. Na Figura 10, foto 1, exibe-se a introdução da plataforma, enquanto a foto 2, demonstra o início do processo de fusão (na qual ocorre a deformação da plataforma). Na foto 3, a plataforma já está completamente no estado líquido e na foto 4, percebe-se o início da evaporação.

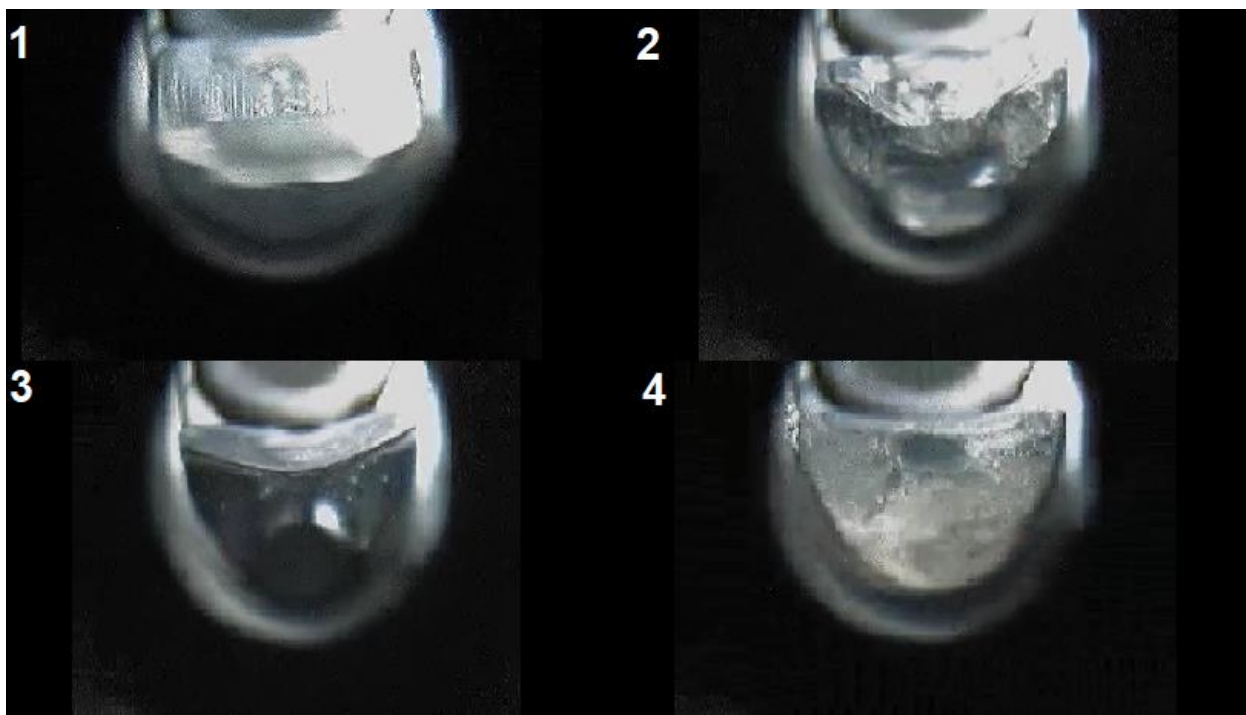


Figura 10. Imagens do processo de degradação da plataforma até a pirólise II a 1000°C. Observa-se a introdução da plataforma (1); início do processo de fusão, no qual ocorre a deformação da plataforma (2); plataforma completamente no estado líquido (3); início da evaporação (4)

Fonte: Autora.

Objetivando uma degradação completa, no estudo seguinte, utilizou-se apenas uma etapa de secagem e avaliou-se a etapa de Pirólise I em três novas condições: (i) a utilização do gás argônio (vazão mínima) e do ar comprimido (vazão máxima) concomitantemente, a 550°C por 25s; (ii) temperatura de 550°C por 25s apenas com gás argônio; e (iii) temperatura de 460°C por 180s (vazão máxima) apenas com ar comprimido, com Pirólise II a 1100°C. Em ambas as condições, identificaram-se acúmulo de cinzas dentro do interior do tubo, como pode ser observado na Figura 11, se mostrando inapropriada para este estudo. Além disso, notou-se que a utilização do ar comprimido acaba por “deslocar” a plataforma que, nesta etapa do programa, já está no estado líquido, para a extremidade do tubo atomizador. Dessa forma, mesmo que o equipamento possua a tecnologia de aquecimento transversal do forno (vide seção 1.2.3.1., deste trabalho), que garante um aquecimento homogêneo ao longo de todo o tubo, existem ainda, pequenas variações de

temperaturas que podem corroborar para uma degradação incompleta da plataforma, o que por consequência, possibilitará um acúmulo do resíduo nas extremidades do tubo de grafite. Ademais este fato, ressalta-se que, para alguns casos, a plataforma no estado líquido deslocada para a extremidade do tubo (Figura 11) era arremessada para fora, o que, além de prejudicar a análise, pode causar também, danos ao equipamento. Em vista disso, optou-se pela continuação do estudo, sem a utilização do ar comprimido.

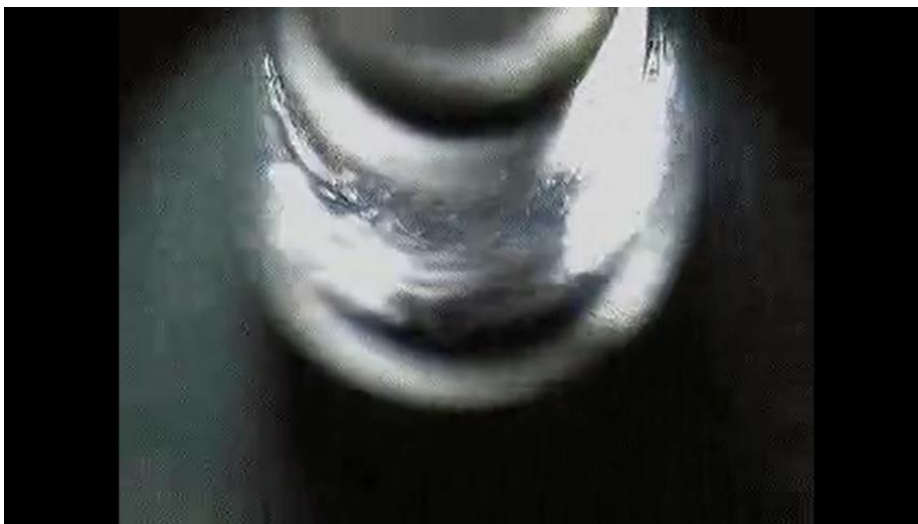


Figura 11. Imagem do resíduo gerado da degradação incompleta da plataforma
Fonte: Autora.

Por esse motivo, os estudos foram otimizados com o uso do gás argônio. A princípio, utilizou-se uma etapa de secagem à 110°C por 20s e duas etapas de pirólise, primeira a 465°C por 240s e a segunda a 1100°C por 20s, ademais as outras etapas, como demonstrado na Tabela 4. Ressalta-se que, para o estudo do comportamento de decomposição térmica da plataforma, na etapa de pirólise I, utilizou-se a vazão de gás mínima.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizando apenas gás argônio

Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Gás	
				Purga	Adicional
Secagem I	110	5	20	Máx.	-
Pirólise I	465	50	240	Mín.	-
Pirólise II	1100	100	20	Máx.	-
G. Adapt.	1100	0	5	-	-
Atom.	2450	500	5	-	-
Limpeza I	2500	500	4	Máx.	-

Este experimento apresentou resultados promissores, com um comportamento de decomposição mais adequado que o observado com a utilização de ar comprimido, pois, conforme mostrado na Figura 12, na imagem 4, a plataforma não sofreu deslocamento, permanecendo no centro do tubo atomizador.

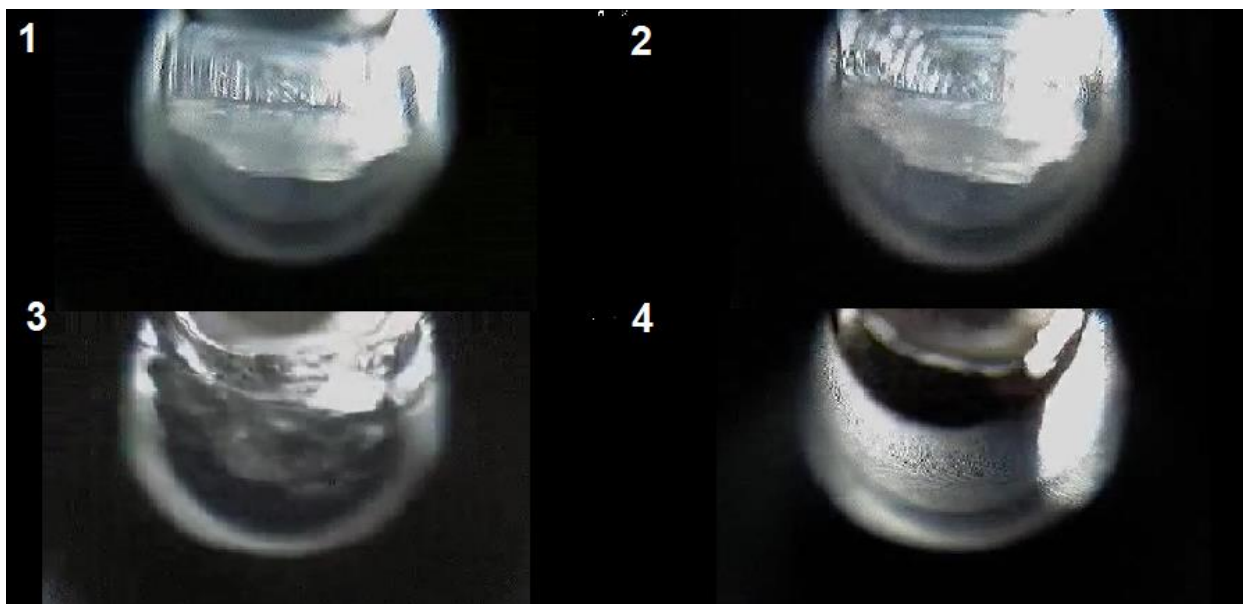


Figura 12. Imagens do processo de degradação da plataforma até atingir a temperatura de 1000°C. Visualiza-se a introdução da plataforma (1); início do processo de fusão, no qual ocorre a deformação da plataforma (2); plataforma completamente no estado líquido (3); restante da plataforma a ser degradada localizada no centro do tubo (4)

Fonte: Autora.

Dessa maneira, realizou-se a triplicata deste programa para averiguar o efeito de memória, decorrente de eventual acúmulo de cinzas no interior do tubo. Atenta-se que, nenhum efeito foi identificado. Logo, com o intuito de otimizar o programa, analisou-se a alteração da temperatura de pirólise I para 460°C por 240 s; pirólise II para 1000°C por 15s; pirólise III para 1150°C por 5s; adaptação do gás para 1150°C por 5s, vide Tabela 5. Atenta-se para um melhor comportamento da decomposição da plataforma, mediante a condição da utilização de vazão mínima do gás argônio (nas etapas de pirólise I e II), garantindo uma decomposição térmica completa.

Tabela 5. Programa de aquecimento com gás argônio e com a utilização de três etapas de pirólise

Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Gás	
				Purga	Adicional
Secagem I	110	5	20	Máx.	-
Pirólise I	460	50	240	Mín.	-
Pirólise II	1000	100	15	Mín.	-
Pirólise III	1150	200	5	Máx.	-
G. Adapt.	1150	0	5	-	-
Atom.	2450	500	5	-	-
Limpeza I	2500	500	4	Máx.	-

As alterações propostas geraram bons resultados, sem acúmulo de cinzas e sem a necessidade do ar comprimido. Por conseguinte, com os modelos de plataformas C e D apresentados na Figura 8, propôs-se a aplicação do programa de aquecimento e a comparação de seus respectivos comportamentos, utilizando a temperatura de pirólise I a 465°C por 240 s, secagem II a 115°C por 45s, mantendo as condições das demais etapas. Novamente, a plataforma do modelo D apresentou maior tendência ao acúmulo de cinzas, enquanto o modelo C demonstrou um perfil de decomposição satisfatório. A fim de garantir a evaporação da solução analítica, adicionou-se ao programa mais uma etapa de secagem I a 95°C por 25s, mantendo as demais condições otimizadas. Dessa forma, obteve-se o programa de aquecimento observado na Tabela 6, que foi utilizado para dar prosseguimento aos estudos.

Tabela 6. Programa otimizado.

Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Gás	
				Purge	Add
Secagem I	95	5	25	Máx.	-
Secagem II	115	5	45	Máx.	-
Pirólise I	465	50	240	Mín.	-
Pirólise II	1000	100	15	Mín.	-
Pirólise III	1150	200	5	Máx.	-
G. Adapt.	1150	0	5	-	-
Atom.	2450	500	5	-	-
Limpeza I	2500	500	4	Máx.	-

4.3. Determinação semi-quantitativa por ICP-MS

Apesar da descontaminação das plataformas, procedimento descrito no item 3.2.4 deste trabalho, deve-se estar atento a presença de alguns contaminantes, provenientes do processo de produção dos filamentos, como por exemplo, dos reagentes utilizados nas sínteses de PLA (Dana & Ebrahimi, 2023). Em vista disso, para melhorar a detecção, precisão e exatidão do método, deve-se escolher um elemento que não esteja presente na decomposição das plataformas, eliminando assim, prejuízos ao branco analítico. Logo, é imprescindível conhecer a composição da plataforma.

Dessa maneira, realizou-se a digestão das plataformas de PLA em forno de micro-ondas com um programa de aquecimento realizado em 2 etapas: (1) 1000 W, patamar de 20min; (2) 0 W, 10min de resfriamento. Seguidamente, realizou-se a análise semi-quantitativa dos elementos presentes na plataforma através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os resultados podem ser contemplados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração média para alguns elementos identificados na plataforma de PLA

Analito	[mg g⁻¹]	Analito	[mg g⁻¹]
Li	< LOD	Cd	< LOD
Be	< LOD	In	< LOD
B	< LOD	Sn	18,4
Na	14,2	Sb	< LOD
Mg	< LOD	Te	< LOD
Al	7,2	I	< LOD
Si	15,1	Cs	0,017
P	1,4	Ba	< LOD
S	< LOD	La	< LOD
K	9,5	Ce	< LOD
Ca	< LOD	Pr	< LOD
Sc	< LOD	Nd	< LOD
Ti	< LOD	Sm	< LOD
V	< LOD	Eu	< LOD
Cr	< LOD	Gd	< LOD
Mn	< LOD	Tb	< LOD
Fe	< LOD	Dy	< LOD
Co	< LOD	Ho	< LOD
Ni	< LOD	Er	< LOD
Cu	1,2	Tm	< LOD
Zn	< LOD	Yb	< LOD
Ga	< LOD	Lu	< LOD
Ge	< LOD	Hf	< LOD
As	< LOD	Ta	< LOD
Se	0,51	W	0,024
Br	2,2	Re	< LOD

Continuação Tabela 7

Analito	[mg g⁻¹]	Analito	[mg g⁻¹]
Rb	< LOD	Os	< LOD
Sr	< LOD	Ir	< LOD
Y	< LOD	Pt	< LOD
Zr	< LOD	Au	< LOD
Nb	< LOD	Hg	0,42
Mo	< LOD	Tl	< LOD
Ru	< LOD	Pb	0,46
Rh	< LOD	Bi	< LOD
Pd	< LOD	Th	< LOD
Ag	0,09	U	< LOD

LOD: Limite De Detecção em mg/g

Dessa forma, atentando-se ao uso crescente dos elementos do grupo da platina e baseando-se nos dados obtidos, nota-se que vários elementos não foram detectados (< LOD), dentre os quais podemos ressaltar Rh, Ru, Pd, Pt, Ir e Os. Destarte, tendo em vista, o alto consumo do elemento ródio para a produção de catalisadores de escapamentos automobilísticos e ainda, a possibilidade da análise concomitante com rutênio (ZAMBRZYCKA-SZELEWA, *et. al.*, 2017), optou-se, não somente pela determinação do ródio, como também, pela determinação simultânea de ródio e rutênio.

4.4. Testes preliminares: Rh

Dando prosseguimento ao estudo da aplicação da plataforma de PLA na determinação de Rh, foi estudada inicialmente a construção de curvas de calibração até 100 µg.L⁻¹ Rh em plataformas convencionais de grafite em condições análogas as utilizadas por Zambrzycka-Szelewa *et al.* (2017). O programa utilizado pelos autores apresenta: (1) secagem I a 90°C por 10 s; (2) secagem II a 100°C por 15 s; (3) secagem III a 120°C por 10 s; (4) pirólise a 1200°C por 10 s; (5) atomização a 2600 °C por 6 s (que pode ser contemplado na imagem à esquerda da Figura 13).

Programa original				Programa adaptado			
Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]
Secagem I	90	6	10	Secagem I	95	5	25
Secagem II	100	3	15	Secagem II	115	5	45
Secagem III	120	5	10	Pirólise I	465	50	140
Pirólise	1200	50	10	Pirólise II	1000	200	10
G. Adapt.	1200	0	5	Pirólise III	1150	500	5
Atom.	2600	1500	6	G. Adapt.	1150	0	5
				Atom.	2600	1500	6
				Limpeza I	2800	3000	4

Figura 13. Imagem comparativa do método original proposto por Zambrzycka-Szelewa et al. (2017), à esquerda, e do método adaptado para decomposição da plataforma, à direita. Destaques em laranja representam as etapas acrescentadas.

Fonte: Autora.

Como teste preliminar para fins comparativos, construiu-se uma curva com o branco, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, na plataforma de grafite, obtendo $R^2 > 0,99$, que está apresentada na Figura 14. Conforme usado pelos autores, as determinações foram realizadas na linha principal do Rh 343.4893 nm.

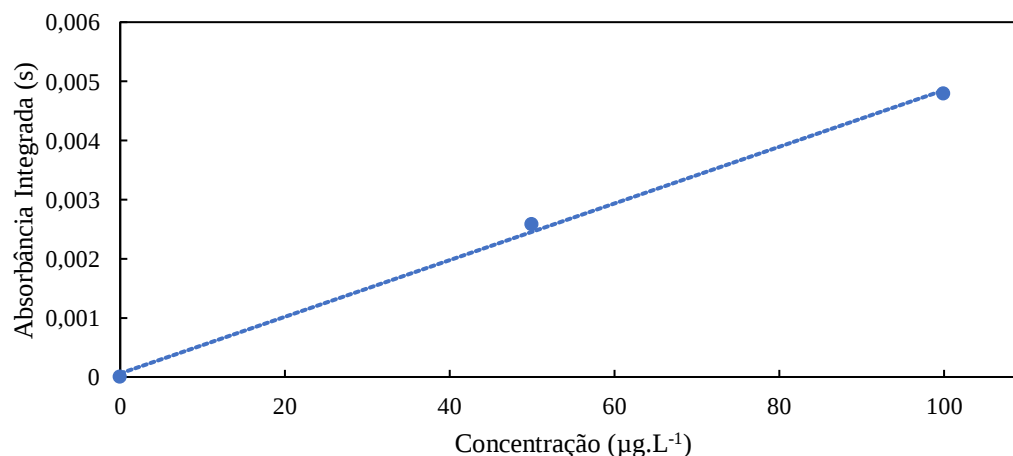


Figura 14. Curva de resposta para Rh empregando plataforma de grafite

Fonte: Autora

Em vista dos dados expostos e baseando-se no programa de otimização das plataformas de PLA, adaptou-se o programa utilizado no artigo para as etapas de decomposição da plataforma, alterando os valores nas etapas de secagem e acrescentando mais duas etapas de pirólise e uma etapa de limpeza. O acréscimo desta última, se fez necessário devido a observação da não remoção

completa do analito no tubo, acarretando efeitos de memória. Os programas de aquecimento original e adaptado podem ser contemplados na Figura 13, bem como o ressalvo (em laranja) da adição de novas etapas.

Empregando o programa de aquecimento adaptado e as plataformas de PLA, curvas de calibração para Rh com $R^2 > 0,99$ foram obtidas (Figura 15), sugerindo potencial das plataformas de PLA para fins analíticos de determinação de Rh. Destaca-se que as análises apresentadas nas Figuras 14 e 15 foram, apenas, testes para estudos da averiguação da potencialidade das plataformas, dessa forma, estes estudos não foram realizados em triplicatas.

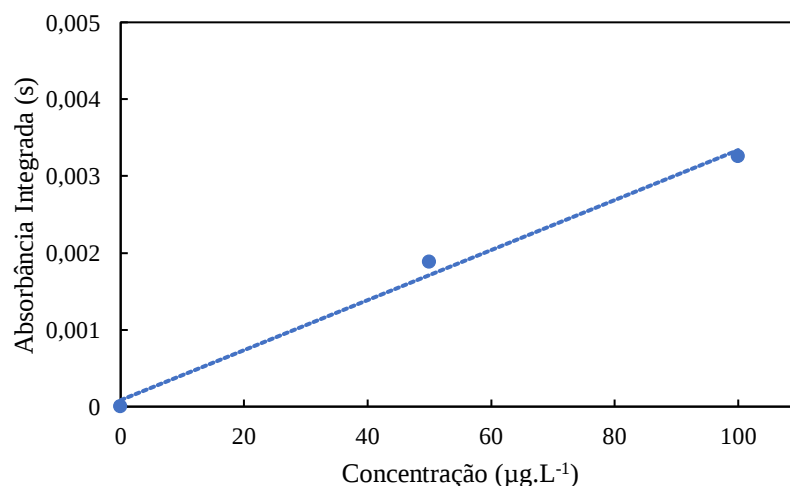


Figura 15. Curva de calibração para Rh empregando plataforma de PLA
Fonte: Autora.

Por esse motivo, foi feita nova calibração com padrões contendo 5, 10, 25 e 50 µg.L⁻¹ Rh. As medidas foram feitas em triplicata, obtendo médias absorbância de 0,02033; 0,03395; 0,06563 e 0,17433, respectivamente. Apesar dos altos valores para o desvio padrão, obteve-se $R^2 > 0,98$.

Em vista da potencialidade da plataforma, realizou-se o estudo de adição e recuperação do Rh, a partir da curva analítica com 5, 10, 50 e 100 µg.L⁻¹, com amostras simuladas contendo 10 e 50 µg.L⁻¹ Rh. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com valores baixos de desvio padrão e com coeficiente de determinação superior a 0,99. Para a menor concentração, obteve-se recuperações entre 70–94%, enquanto que para a concentração maior, obteve-se entre 80-89%. O método, apesar de apresentar altos limites, sendo LOD 3 µg.L⁻¹ e LOQ 9 µg.L⁻¹ (calculados vide item 3.1.6 deste trabalho), obteve bom índice de coeficiente de determinação e boas recuperações,

dentro dos limites propostos na literatura, mediante a utilização da plataforma, comprovando a sua aplicabilidade.

4.5. Curva de Resposta: Rh e Ru

Baseando-se nos trabalhos realizados na literatura (Zambrzycka-Szelewa et al., 2017), estudou-se a possibilidade da análise simultânea dos elementos Rh e Ru, nas linhas 343.4893 nm (principal) e 343.6740 nm (23%), respectivamente.

Dessa forma, realizou-se a curva de resposta para os elementos Rh e Ru, com concentrações de 0 a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Rh e 0 a 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Ru, para averiguação do intervalo em que a curva apresenta linearidade, a fim de definir as melhores concentrações para a construção da curva de calibração para determinação dos elementos nas amostras.

A partir dos resultados apresentados na Figura 16, observou-se linearidade para ambos os elementos, dentro do intervalo estudado.

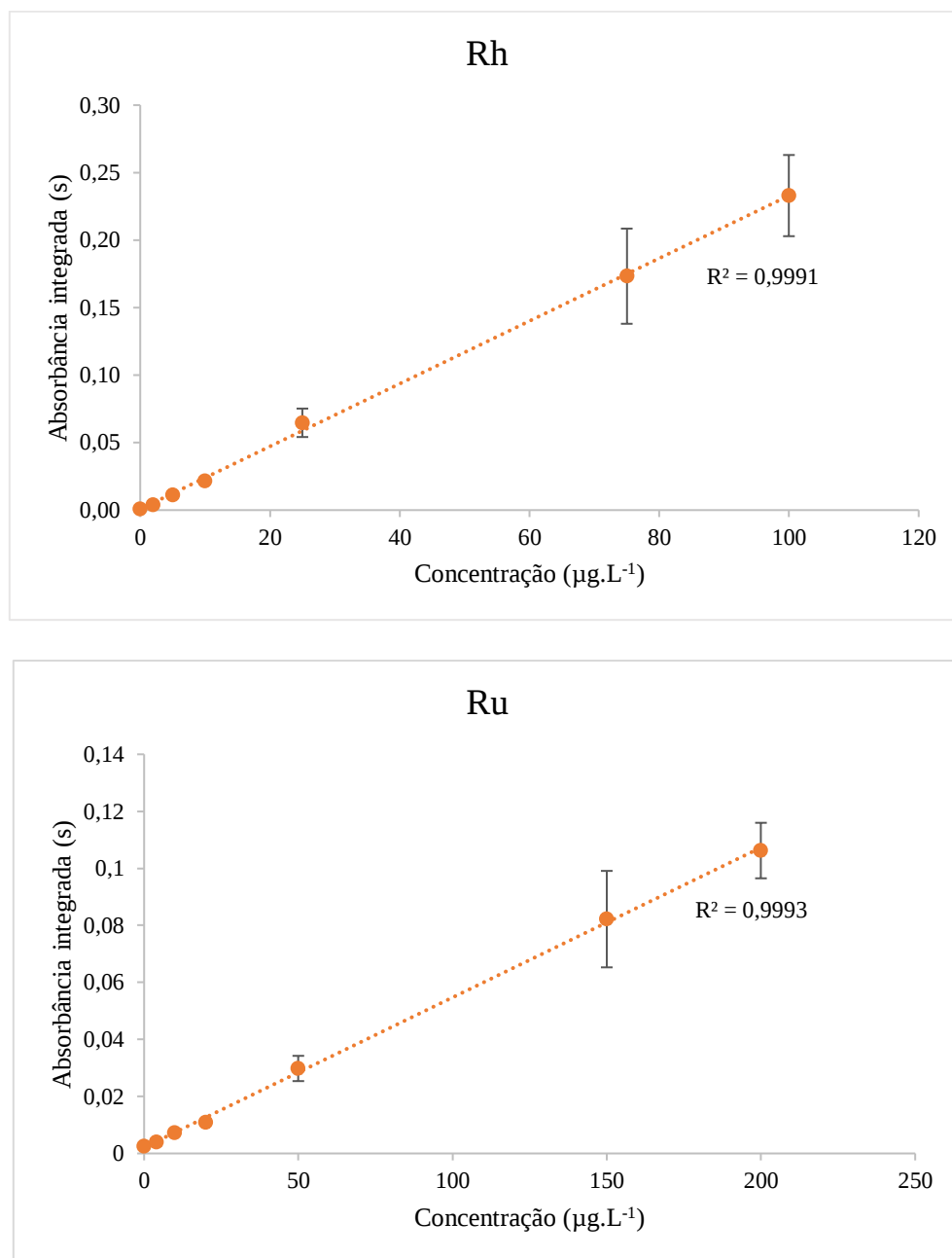


Figura 16. Curva de resposta para Rh e Ru
Fonte: Autora.

4.6. Curva de pirólise e de atomização

As curvas de pirólise e atomização são um método empírico utilizado para demonstrar o processo de atomização, obtido experimentalmente, na qual são registradas as temperaturas de pirólise e atomização mais eficientes. Na curva de pirólise, os valores de absorbância integrada, ou ainda, pela altura do pico, obtidos (na melhor temperatura de atomização), são colocados em um gráfico *versus* a temperatura de pirólise. Logo, na curva de atomização, os sinais de absorbância

obtidos, são colocados no mesmo gráfico, em função da temperatura, no qual se fixa a melhor temperatura de pirólise (que foi obtida no estudo da curva de pirólise) (Krug, Nóbrega & Oliveira, 2004). As condições de temperaturas, tanto para de pirólise, quanto de atomização elegidas, são as que apresentaram maiores valores de absorbâncias.

Em vista disso, para otimização do método, realizou-se o estudo da curva de pirólise, nas temperaturas 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C, e ainda da curva de atomização, nas temperaturas de 2200°C, 2300°C, 2400°C, 2500°C, 2600°C, 2700°C e 2800°C.

De acordo com os dados apresentados na Figura 17, e tendo em vista a condição que seja benéfica para ambos os analitos, a melhor temperatura observada para a etapa de pirólise foi 1400°C, enquanto para a etapa de atomização, verifica-se que a temperatura de 2700°C, apresentou resultados satisfatórios para ambos os elementos estudados. Destaca-se que esta temperatura foi escolhida, pois o elemento rutênio apresentou um aumento significativo no valor de absorbância, enquanto o elemento principal ródio apresentou pouca variação.

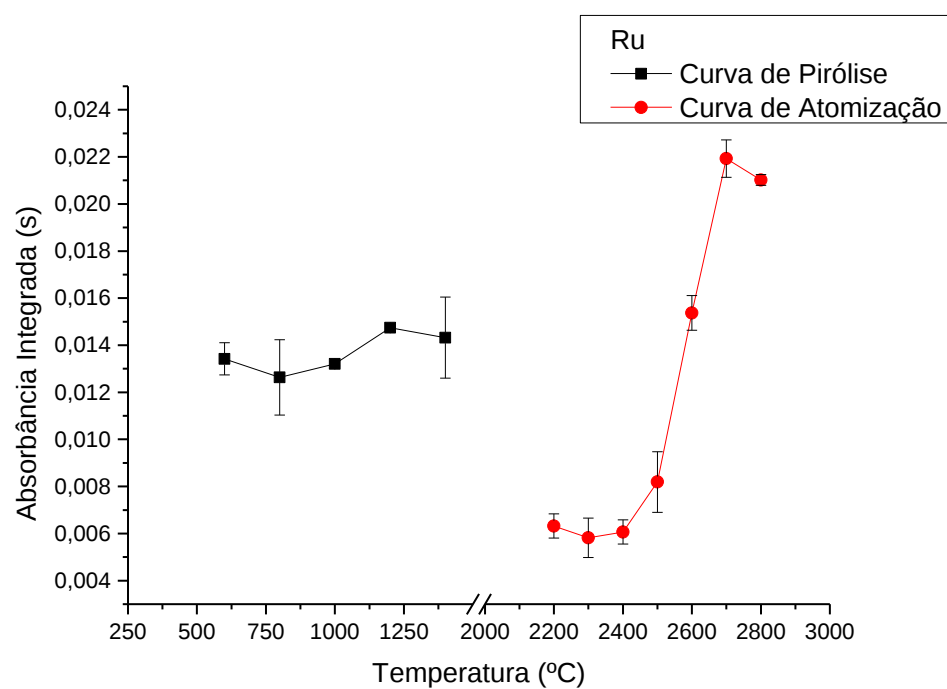
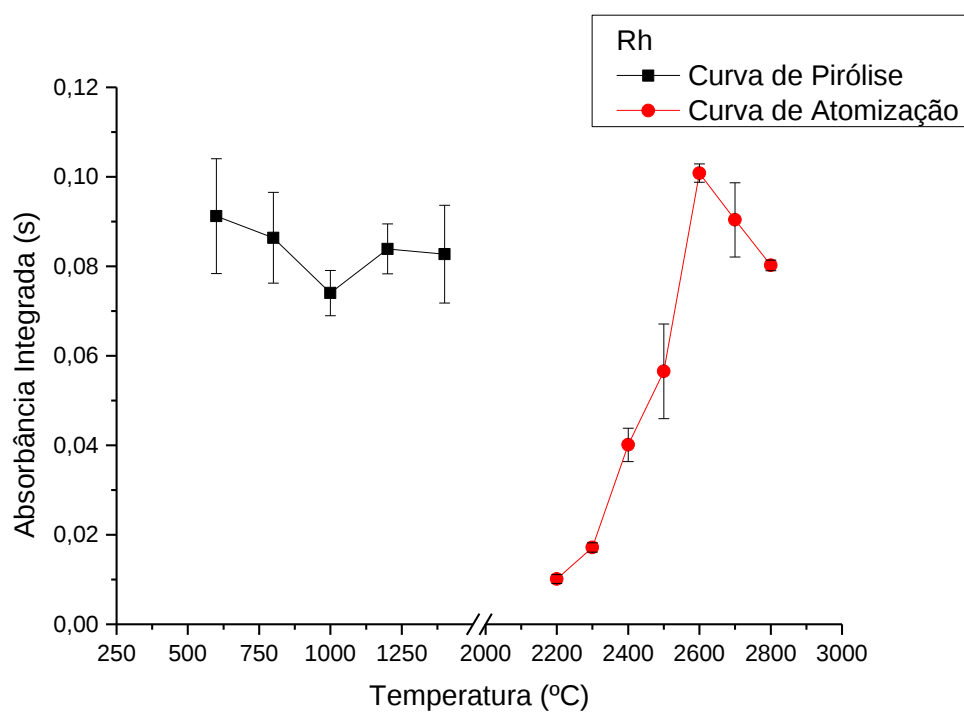


Figura 17. Curvas de pirólise e atomização para Rh e Ru
Fonte: Autora.

Dessa forma, o programa de aquecimento final, utilizado para dar continuidade as análises, pode ser observado na Tabela 8. Nota-se que, a otimização das estruturas da plataforma de PLA, a partir da diminuição de suas massas, alterou o comportamento de decomposição da mesma no equipamento. Logo, foi possível reduzir 20s na etapa de pirólise I, não influenciando na etapa seguinte, pois é suficiente para realizar uma decomposição completa, sem geração de resíduos no interior do tubo de grafite.

Tabela 8. Programa de aquecimento otimizado para análise simultânea de Rh e Ru

Nome	Temp. [°C]	Rampa [°C/s]	Tempo [s]	Gás	
				Purge	Add
Secagem I	95	5	25	Máx.	-
Secagem II	115	5	45	Máx.	-
Pirólise I	465	50	120	Min.	-
Pirólise II	1400	200	10	Min.	-
Gás Adapt.	1400	0	5	-	-
Atom.	2700	1500	6	-	-
Limpeza	2800	3000	4	Máx.	-

4.7. Determinação Rh e Ru por HR-CS GFAAS: resultados preliminares

As amostras utilizadas neste trabalho foram placas de circuito eletrônico impresso (PCB), cone de monitor, tela de monitor, dois tipos de pós de lâmpadas fluorescentes e catalisador automotivo. As amostras foram digeridas em sistema de digestão assistida por micro-ondas Anton-Paar Multiwave, conforme o procedimento descrito no item 3.1.5 deste trabalho. Os digeridos foram analisados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua de alta resolução (HR-CS GFAAS).

Os resultados obtidos pelo ICP-MS e HR-CS GFAAS, para ambos os elementos, apresentaram diferenças significativas estatisticamente ao nível de 95% de confiança, tal fato pode ser explicado, pela decomposição do digerido da amostra, em virtude do período que ficou armazenada. Ademais, destaca-se que para as amostras de PCB, ambos os elementos mostraram valores de absorbância menores que LOD (pela técnica HR-CS GFAAS), o que pode ser explicado

pela digestão incompleta das amostras, além das baixas concentrações dos analitos. Atenta-se também para os valores discrepantes obtidos para as amostras de cone de monitor, que se devem a sua complexa heterogeneidade. As amostras de tela de monitor e ambos os pós de lâmpadas demonstraram valores similares entre suas triplicatas, para ródio.

Apesar da não obtenção de resultados estatisticamente aceitos para Ru, realizou-se a determinação de Rh na plataforma convencional e na de PLA para as amostras de tela de monitor, os dois tipos de pós de lâmpada e catalisador, visto que as amostras de PBC não puderam ser quantificadas e as de cone de monitor apresentaram valores discrepantes entre as triplicatas. Os resultados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) da determinação de Rh na plataforma de grafite pirolítico e PLA nas amostras de tela de monitor, pó de lâmpada 1 e pó de lâmpada 2

Amostras	Rh ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	Grafite Pirolítico	PLA
Tela Mon. I	2,3 $\pm$ 0,4	2,3 $\pm$ 0,5
Tela Mon. II	3,1 $\pm$ 0,8	2,2 $\pm$ 0,3
Tela Mon. III	3,3 $\pm$ 0,2	1,94 $\pm$ 0,07
Pó Lamp 1 I	3,9 $\pm$ 0,3	2,13 $\pm$ 0,07
Pó Lamp 1 II	2,9 $\pm$ 0,7	2,8 $\pm$ 0,9
Pó Lamp 1 III	1,9 $\pm$ 0,7	2,9 $\pm$ 1,5
Pó Lamp 2 I	1,4 $\pm$ 1,0	2,02 $\pm$ 0,22
Pó Lamp 2 II	2,1 $\pm$ 0,7	2,2 $\pm$ 0,3
Pó Lamp 2 III	1,03 $\pm$ 0,52	2,6 $\pm$ 0,4
CAT 1	5,9 $\pm$ 0,1	5,4 $\pm$ 0,3
CAT 2	5,5 $\pm$ 0,4	5,3 $\pm$ 0,2
CAT 3	5,8 $\pm$ 0,5	4,8 $\pm$ 0,7

Vide os dados apresentados na Tabela 9 e mediante a análise estatística, conclui-se que os resultados foram concordantes estatisticamente ao nível de 95% de confiança (test-t pareado). Dessa forma, evidencia-se a potencialidade da plataforma PLA para substituição das plataformas tradicionais. Para melhorar a exatidão do método, foram realizados testes de adição e recuperação.

4.8. Estudo de Adição e Recuperação: Rh e Ru

A fim de melhorar a exatidão do método, foram realizados testes de adição e recuperação nas plataformas de grafite pirolítico com método validado por Zambrzycka-Szelewa e colaboradores (2017), e nas plataformas de PLA, com o programa otimizado. Para a determinação dos analitos, utilizaram-se curvas de calibração com os pontos 0; 5; 10; 20; 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Rh e 0; 50; 100; 200; 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Ru, obtendo-se coeficientes de determinação maiores que 0,99, para ambos elementos e plataformas. Foram propostos dois níveis de fortificações (menor e maior) para ambos os elementos, sendo: Rh 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (menor) e 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (maior); Ru 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (menor) e 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (maior). Os resultados podem ser contemplados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) para fortificações de dois níveis (menor e maior) de Rh e Ru ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) em materiais de placas de circuito eletrônico (PCB), cone monitor, tela monitor, dois tipos de pós de lâmpadas e catalisador automobilístico por HR-CS GFAAS

Amostras		Grafite				PLA			
		Rh		Ru		Rh		Ru	
PCB	Conc. Menor	606,7	$\pm$ 62,8	3529,0	$\pm$ 356,8	525,1	$\pm$ 85,6	5103,9	$\pm$ 769,4
	Rec (%)	76		43		70		59	
	Conc. Maior	1363,4	$\pm$ 100,8	8658,0	$\pm$ 465,4	2451,3	$\pm$ 643,1	22318,0	$\pm$ 2687,6
	Rec (%)	68		43		121		112	
Cone Monitor	Conc. Menor	1116,6	$\pm$ 44,4	7857,3	$\pm$ 453,4	963,3	$\pm$ 228,0	10108,2	$\pm$ 1076,3
	Rec (%)	88		98		120		125	
	Conc. Maior	2343,7	$\pm$ 66,9	27733,8	$\pm$ 1722,7	1758,6	$\pm$ 268,1	17830,0	$\pm$ 908,9
	Rec (%)	97		139		88		90	
Tela Monitor	Conc. Menor	1096,3	$\pm$ 9,6	13170,4	$\pm$ 76,7	1107,8	$\pm$ 131,6	7156,1	$\pm$ 1993,5
	Rec (%)	137		165		139		90	
	Conc. Maior	2073,4	$\pm$ 105,2	31892,4	$\pm$ 1159,3	1687,7	$\pm$ 179,9	16681,1	$\pm$ 1950,1
	Rec (%)	104		160		84		84	
Pó de lâmpada 1	Conc. Menor	190,5	$\pm$ 44,6	1104,3	$\pm$ 36,6	269,8	$\pm$ 75,9	1393,4	$\pm$ 346,0
	Rec (%)	23		13		29		8	
	Conc. Maior	429,2	$\pm$ 72,5	3212,7	$\pm$ 333,7	768,9	$\pm$ 192,0	4530,3	$\pm$ 948,4
	Rec (%)	21		16		37		20	
Pó de lâmpada 2	Conc. Menor	378,5	$\pm$ 35,6	2170,1	$\pm$ 247,8	605,3	$\pm$ 60,9	5343,8	$\pm$ 447,7
	Rec (%)	47		26		71		59	
	Conc. Maior	1224,2	$\pm$ 300,9	6941,8	$\pm$ 997,8	1260,7	$\pm$ 237,9	10603,5	$\pm$ 1753,4
	Rec (%)	61		34		61		49	
Catalisador	Conc. Menor	4412,4	$\pm$ 521,2	45044,6	$\pm$ 5344,9	4498,9	$\pm$ 684,2	31988,9	$\pm$ 4078,2
	Rec (%)	110		113		115		75	
	Conc. Maior	10415,0	$\pm$ 114,2	134979,8	$\pm$ 622,6	8155,5	$\pm$ 809,3	70971,7	$\pm$ 6523,3
	Rec (%)	104		135		80		69	

A partir dos dados dispostos na Tabela 10, pode-se afirmar que dos resultados obtidos para plataforma de PLA (para Rh e Ru), 37,5% apresentaram resultados considerados satisfatórios para a literatura (80-120%). Enquanto, dentre as recuperações obtidas com o uso da plataforma de grafite tradicional (para ambos os elementos), apenas 29,2% apresentaram bons resultados. Destaca-se que, em geral, 33% das recuperações estão dentro das porcentagens aceitas pela literatura.

Para o elemento Rh, na plataforma de PLA, as amostras apresentaram recuperações dentre 29-121%. Atenta-se aos valores de recuperação obtidos para o menor nível de fortificação de Rh, que foram maiores na plataforma de PLA, na maioria das amostras, sendo: cone de monitor, tela de monitor, pó de lâmpada 1, pó de lâmpada 2 e catalisador.

Destaca-se que o elemento, em ambas as plataformas, obteve para as mesmas amostras (cone de monitor (menor e maior), tela de monitor (maior) e catalisador (menor e maior)) recuperações aceitáveis pela literatura, dentre 80-120 %. É importante ressaltar que, as amostras de pó de lâmpada 1, obtiveram baixíssimas recuperações, o que pode ser explicado pela heterogeneidade da amostra, e complexidade da matriz. Todavia, atenta-se que a plataforma de PLA demonstrou maior eficiência do que a convencional. Para as amostras de pó de lâmpada 2, obtiveram recuperações ligeiramente melhores do que o pó de lâmpada 1, contudo, ainda não está dentro do valor aceitável pela literatura. Ressalta-se que a plataforma polimérica, apresentou melhor recuperação no menor nível, enquanto no maior nível, obteve recuperação igual a plataforma de grafite.

Destarte, para o elemento rutênio, em plataformas poliméricas, as amostras apresentaram recuperações dentre 8,5 - 125%. Ressalta-se que na amostra de tela de monitor, foram obtidos valores de recuperação satisfatórios frente aos obtidos pela plataforma de grafite pirolítico. Em vista dos dados apresentados, evidencia-se que suas recuperações nas amostras de cone de monitor (maior), tela de monitor (menor e maior) e catalisador (maior) não geraram valores exorbitantes como os obtidos pela plataforma de grafite, que, dentre as amostras citadas, obtiveram recuperações entre 139 – 165%, enquanto que na polimérica, obteve-se entre 68 – 90%.

Ressalta-se que, para rutênio, a plataforma de PLA, apresentou mais amostras com recuperações satisfatórias do que a plataforma de grafite (sendo: PCB (menor), cone de monitor (maior), tela de monitor (menor e maior)).

É importante ressaltar que, dentre todas as determinações realizadas, 37% dos resultados foram concordantes estatisticamente ao nível de 95% de confiança (test-t), sendo para Rh: PCB (menor), pó de lâmpada 1 (menor), pó de lâmpada 2 (menor e maior) e catalisador (menor); e para Ru: ambas as amostras de pós de lâmpadas (1 e 2), nos dois níveis de fortificação (menor e maior).

Para o nível de 99% de confiança, 58% dos resultados foram concordantes, sendo para Rh: PCB (menor), cone de monitor (maior), tela de monitor (maior), pó de lâmpada 1 (menor e maior), pó de lâmpada 2 (menor e maior) e catalisador (menor); e para Ru: PCB (menor), pó de lâmpada 1 (menor e maior), pó de lâmpada 2 (menor e maior) e catalisador (menor). Dessa forma, os resultados apresentados comprovam a potencialidade das plataformas poliméricas.

Logo, a partir deste estudo, observou-se os perfis de atomização para ambos os elementos com as plataformas de grafite e PLA, conforme apresentado na Figura 18. Dessa maneira, observa-se que para ambos os elementos, os perfis em PLA apresentam comportamento diferente, frente ao do suporte convencional, iniciando antes e possuindo maior simetria. Entretanto, é necessário destacar o prolongamento da calda, impedindo que a atomização seja mais rápida que na plataforma de grafite.

Destaca-se que para a correção espectral, foi aplicada a correção de fundo de mínimos quadrados (LSBC) para reduzir as interferências dos compostos da matriz e do suporte da amostra de PLA.

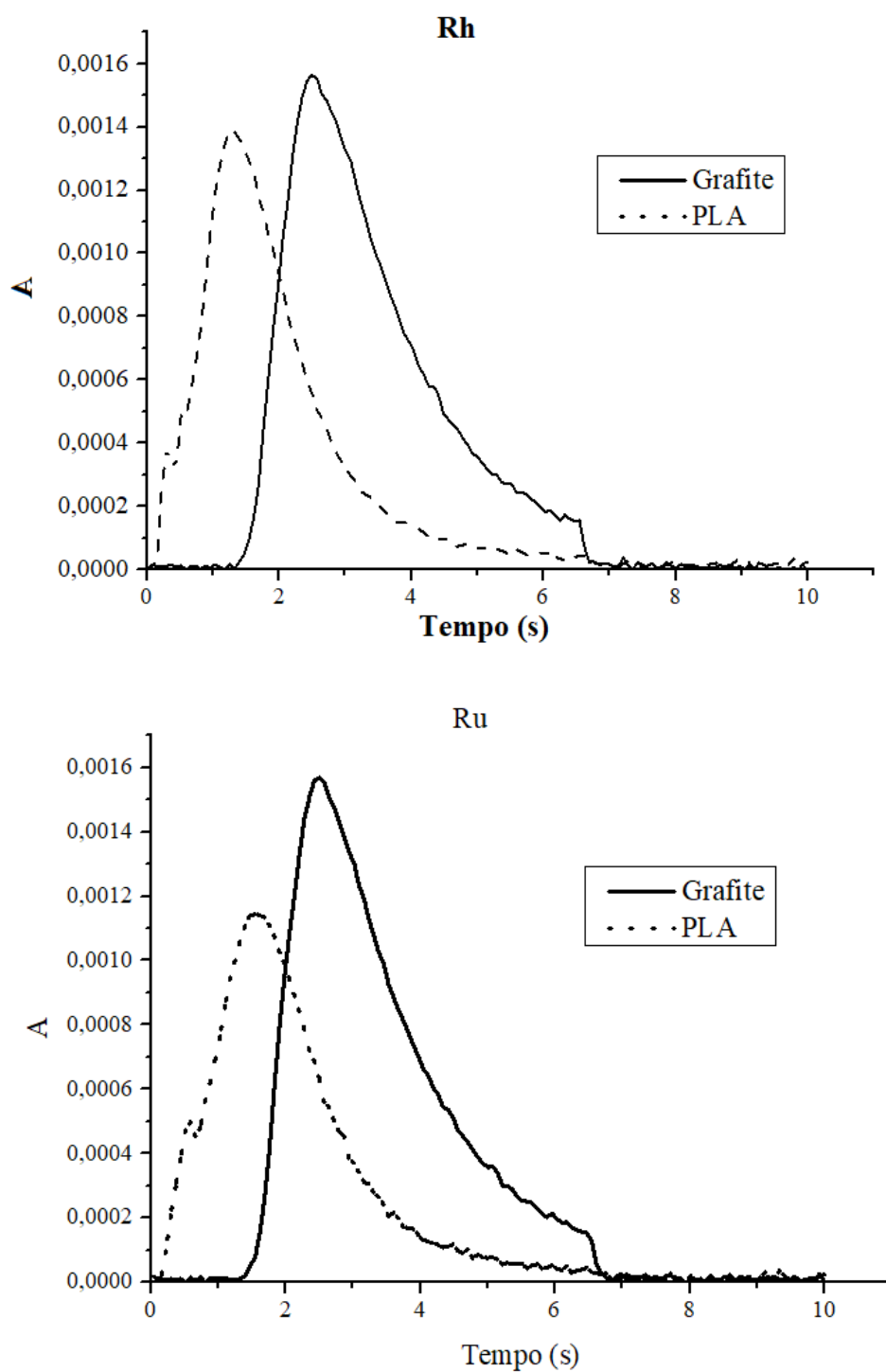


Figura 18. Sinal de absorvância de Rh e Ru medido simultaneamente em 343.4893 nm (Rh, 100%) e 343.6740 nm (Ru, 23%) para plataformas de grafite pirolítico e PLA

Fonte: Autora.

Os perfis apresentados na Figura 18, são característicos da atomização na parede do tubo, uma vez que se inicia antes do que nas plataformas convencionais. Logo, destaca-se que, apesar das plataformas não apresentarem um perfil de atomização mais rápido e nem mais sensível, atenta-se para menor interferência de ruído, visto que os LODs e LOQs obtidos para Rh foram significativamente similares e para Ru, mais sensíveis (vide seção 4.9 deste trabalho).

Logo, a partir dos resultados apresentados evidencia-se a possibilidade de substituição das plataformas convencionais, destacando ainda a vantagem do custo de sua produção, pois economicamente, as plataformas de PLA são extremamente mais baratas do que as plataformas convencionais, visto que para o cálculo de cada plataforma considerou-se que um filamento de PLA natural custe R\$ 100,00 e que produz em média, 10.000 plataformas. Em cada processo, são impressas 200 plataformas por vez, que dura em torno de 5 horas, levando-se em consideração a potência do modelo desta impressora 3D (270W), e o custo de energia calculados de acordo com as condições da empresa responsável no município (bandeira verde, Companhia Paulista de Força e Luz - CPFL), resulta-se no custo de R\$ 0,63 de energia elétrica para o processo. Dessa forma, somando-se os custos do filamento e do consumo de energia elétrica, obtêm-se R\$ 0,01 para o valor de cada plataforma de PLA.

Sabendo-se que as plataformas tradicionais custam em média US\$ 100,00 (atualmente corresponde a R\$ 492,00), conclui-se que as plataformas poliméricas são, aproximadamente, 50 mil vezes mais baratas. Entretanto, destaca-se que as plataformas convencionais possuem maior vida útil, podendo ser utilizada diversas vezes, enquanto as de PLA são degradadas em cada análise.

4.9. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

O LOD e LOQ, para o analitos ródio e rutênio, foram calculados de acordo com as fórmulas apresentadas no item 3.1.6 deste trabalho. Logo, os valores obtidos para ambos os elementos, nas plataformas de grafite pirolítico e PLA, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Limites de detecção e quantificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$) para Rh e Ru em plataformas de grafite pirolítico e PLA

Plataforma	Elementos	LOD	LOQ
Grafite Pirolítico	Rh	0,5	1,5
	Ru	9	26
PLA	Rh	0,5	1,6
	Ru	6	19

Sabendo que o LOD é uma estimativa do menor valor de concentração do analito que pode ser detectado nas condições avaliadas, e que este apresenta uma baixa precisão (por ser consideravelmente afetado pelo ruído instrumental), as medidas quantitativas precisam ser realizadas em níveis de concentração elevados. Logo, evidencia-se que, os valores obtidos são satisfatórios (vide Tabela 11), pois, sendo inferiores ao primeiro ponto da curva, garantem os resultados obtidos, para ambas as plataformas.

Verifica-se que, conforma apresentado na Tabela 11, os limites para o elemento Rh, para ambas as plataformas, foram significativamente semelhantes. Enquanto, para Ru, a plataforma de PLA apresentou limites menores do que para as plataformas convencionais, proporcionando determinações com concentrações menores.

4.10. Avaliação do uso de modificadores

Visto a dificuldade, no princípio apresentada, na identificação dos elementos Rh e Ru nas amostras, avaliou-se a princípio, alguns modificadores para melhorar a detectabilidade dos analitos e por conseguinte, uma forma mais eficiente de separar analito da matriz. Dessa forma, testou-se as condições com os modificadores de Paládio, Paládio/Magnésio (Pd/Mg), Acetato de Amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

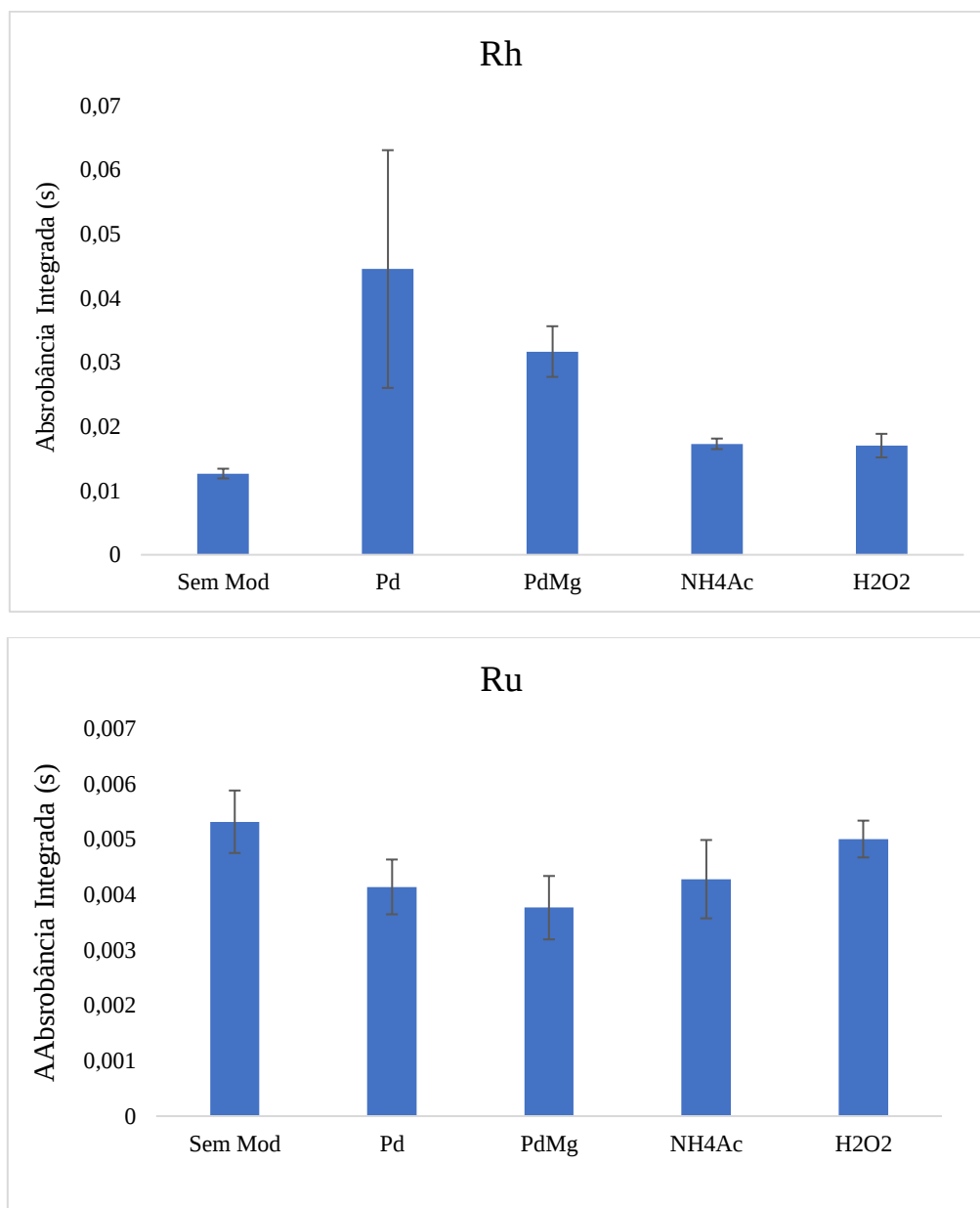


Figura 19. Gráficos comparativos dos modificadores químicos para Rh e Ru
Fonte: Autora.

A curva de calibração consta com pontos de 0 a 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Rh e 0 a 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Ru. Foram injetadas alíquotas de 5 μL das soluções dos modificadores diretamente na plataforma do equipamento, ademais a alíquota (5 μL) da solução padrão (20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Rh; 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Ru). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19.

Conforme Fig. 19, para o elemento ródio, observa-se que para todos os modificadores houve um aumento significativo no valor de absorvância, principalmente com a utilização do modificador

de paládio que aumentou, aproximadamente, 350% o sinal do analito, quando comparado a condição sem modificador. Em vista disso, para o elemento rutênio, nenhum dos modificadores apresentou um aumento na absorbância do mesmo. Contudo, os modificadores de paládio, paládio/magnésio e peróxido de hidrogênio, apresentaram valores próximos a condição sem modificador.

Dessa forma, como o método visa a análise simultânea dos elementos, nota-se que, apesar do aumento significativo com a utilização do Pd na determinação de Rh, para o Ru, a melhor condição foi sem a adição de modificadores. Logo, neste estudo, não se utilizou modificador químico.

4.11. Testes preliminares: Análise direta de sólidos para o elemento Cobalto em materiais certificados (CRMs)

Apesar de, comumente, as amostras analisadas por GF AAS encontrarem-se na forma sólida, na maioria dos casos, são convertidas para soluções aquosas através de procedimentos clássicos, como a via úmida e a seca. Ainda que muito utilizada, suas vantagens estão diretamente ligadas ao tipo de amostra, do analito, e de sua concentração, sendo submetidas a diversos erros sistemáticos, atribuídos, por exemplo, a contaminação ou perdas por volatilização.

Em vista disso, a análise direta de sólidos, pode ser feita através da amostragem direta da amostra pulverizada ou ainda, por suspensões. Dentre as suas principais vantagens, destaca-se: diminuição dos riscos de contaminação (devido, ao pouco uso de reagentes e baixa manipulação); facilidade no pré-tratamento de amostra; redução da perda do analito; maior detectabilidade; menor exposição de riscos ao analista (pela não utilização de reagentes tóxicos) (NOMURA; SILVA; OLIVEIRA., 2008).

Foram analisadas duas amostras de certificados (CRMs) folha de espinafre (*Spinach Leaves*, NIST 1570a) e tecido de mexilhão (*Mussel Tissue Freeze-Dried*, NIST 2976) para análise direta de sólidos para o elemento Cobalto, a fim de estudar a aplicação da plataforma alternativa para a amostragem em sólidos.

4.11.1. Curva de Pirólise e Atomização

Baseando-se no trabalho de Babos e colaboradores (2017), as análises de Co foram realizadas na linha 304,400nm e a curva de calibração composta pelos pontos 0; 1; 2; 3; 4 ng, acidificadas 0,1% (v/v) HNO₃, obtendo-se coeficientes de determinação maiores que 0,99. Em vista

disso, como o trabalho dos autores analisava simultaneamente Co e V, houve-se a necessidade do estudo da curva de pirólise e atomização, para a otimização das melhores temperaturas. O gráfico pode ser contemplado na Figura 20.

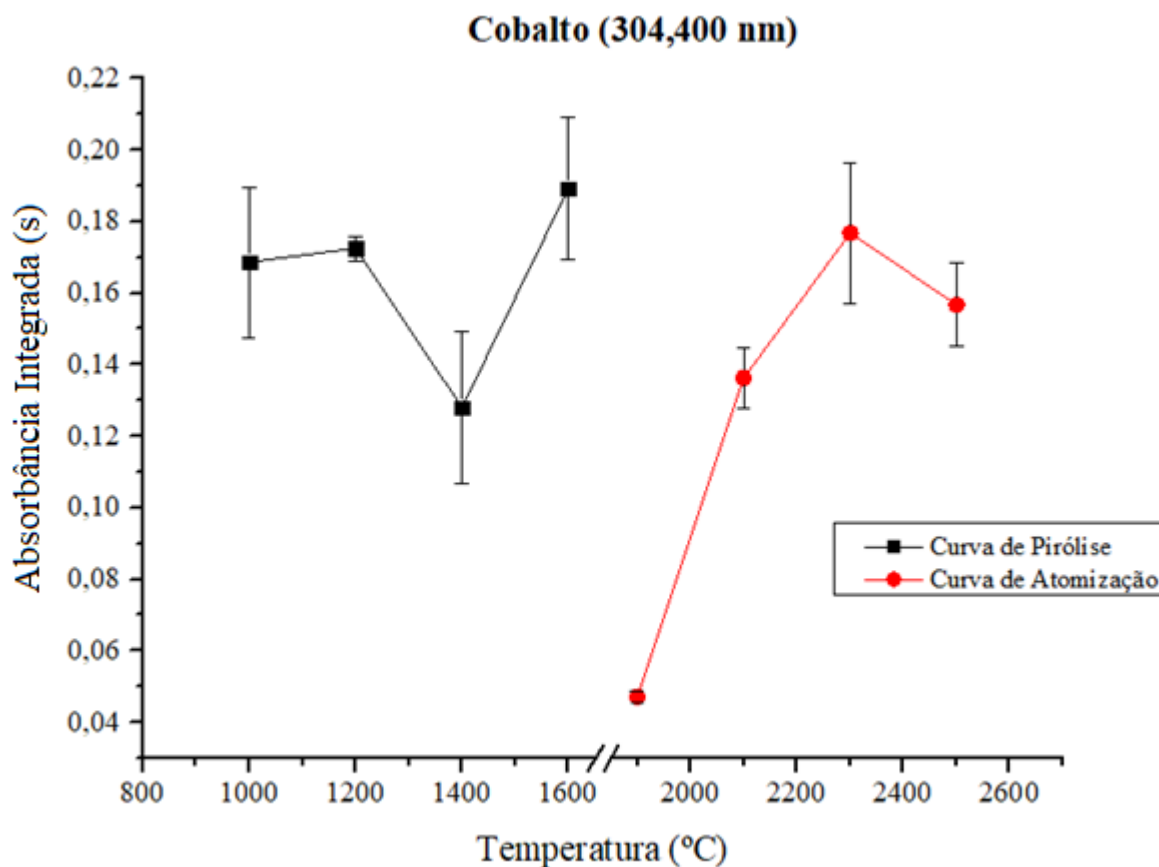


Figura 20. Curva de Pirólise e Atomização para Co em PLA
Fonte: Autora.

Conforme apresentado na Figura 20, na temperatura de 1600°C obteve-se maior absorbância, logo, foi escolhida como temperatura de pirólise. Em vista disso, com base nos estudos, optou-se pela escolha de temperatura de atomização de 2500°C, pois, pensando-se nos valores medidos e considerando-se os desvios, não há uma diferença significativa com os valores na condição de 2300°C. Logo, adotando-se o critério de perfil de atomização (melhor sinal transiente), elegeu-se a temperatura de 2500°C para a etapa de atomização.

4.11.2. Determinação de Co por SS HR-CS GFAAS

Para a avaliação da exatidão do método, foi realizado a determinação elementar de cobalto (304,400nm) em material de referência certificado de folha de espinafre (*NIST 1570a*) e tecido de mexilhão (*NIST 2976*). Os resultados podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados (média $\pm$ desvio padrão) para Co 304,400nm (mg.kg⁻¹) em materiais de referência certificados de Folha de Espinafre e Tecido de mexilhão por HR CS-GF AAS

CRMs		Co (mg.kg ⁻¹)
Folha de Espinafre (<i>NIST 1570a</i>)	Certificado	0,39 $\pm$ 0,03
	Determinado	0,38 $\pm$ 0,11
	Exatidão (%)	97
Tecido de mexilhão (<i>NIST 2976</i>)	Certificado	0,61 $\pm$ 0,02
	Determinado	0,70 $\pm$ 0,28
	Exatidão (%)	116

Conforme analisado os dados da Tabela 12., obteve-se resultados satisfatórios, apresentando exatidão de 97 e 116% para CRMs de folha de espinafre e tecido de mexilhão, respectivamente. Além disso, foi aplicado o test-t estatístico não pareado e os resultados apresentaram uma concordância ao nível de 95% de confiança, confirmando a aplicabilidade das plataformas poliméricas para a amostragem sólida.

4.11.3. Limites de detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ)

O LOD e LOQ, para o analito cobalto, foram calculados de acordo com as fórmulas apresentadas no item 3.1.6 deste trabalho. Foram obtidos os valores de 0,036ng (LOD) e 0,10ng (LOQ), apresentando valores satisfatórios para o método, na qual os valores encontrados são inferiores as concentrações das amostras de CRMs, garantindo a confiabilidade do método.

5. CONCLUSÃO

Com os avanços da técnica HR-CS GFAAS, a análise simultânea destes elementos proporciona um estudo mais rápido, simples e eficiente. Dessa forma, com o auxílio da impressão 3D, foi possível a construção de plataformas alternativas para a análise em forno de grafite, resultando em baixos custos de produção (frente as plataformas convencionais), alta versatilidade e ambientalmente segura (visto que é decomposta na própria análise).

Conforme apresentado neste trabalho, obtiveram-se resultados estatisticamente satisfatórios para ambos os elementos, em amostras de cunho tecnológico. Ademais, foi comprovado que é possível, não somente a análise em líquidos, como também a amostragem direta de sólidos, na determinação de cobalto em tecidos vegetal e animal. Dessa forma, confirma-se a possibilidade de substituição das plataformas convencionais pelas plataformas poliméricas, para estes analitos e amostras.

Assim, este trabalho evidencia que o uso das plataformas poliméricas de PLA requer estudos mais aprofundados, sugerindo um potencial analítico mais amplo, não se limitando aos analitos e amostras desta pesquisa. Verifica-se que todos os objetivos deste trabalho, foram cumpridos com êxito.

6. REFERÊNCIAS

- ADOLFO, F. R., DO NASCIMENTO, P. C., LEAL, G. C., BOHRER, D., VIANA, C., DE CARVALHO, L. M., & COLIM, A. N. (2019). Simultaneous determination of iron and nickel as contaminants in multimineral and multivitamin supplements by solid sampling HR-CS GF AAS. *Talanta*, 195(December 2018), 745–751. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.010>
- AMORIM, F. A. C., LOBO, I. P., SANTOS, V. L. C. S., & FERREIRA, S. L. C.. (2008). Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, 31(7), 1784–1790. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700033>
- ANDERSON, K. B.; LOCKWOOD, S. Y.; MARTIN, R. S.; SPENCE, D. M. (2013) A 3D Printed Fluidic Device that Enables Integrated Features. *Analytical Chemistry*, v. 85, n. 12, p. 5622-5626.
- BABOS, D. V., BARROS, A. I., FERREIRA, E. C., & NETO, J. A. G. (2017). Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co, and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 130, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.02.005>
- CALDEIRA, D. S. A. **CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO**. 1997. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Agronomia, Áreas de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997. Disponível em <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-20181127-155420/publico/CaldeiraDanielaSoaresAlves.pdf>>. Acesso em 01 de novembro de 2023.
- CHEN, C. P.; WANG, Y. M.; LOCKWOOD, S. Y.; SPENCE, D. M. (2014). 3D-printed fluidic devices enable quantitative evaluation of blood components in modified storage solutions for use in transfusion medicine. *Analyst*, v. 139, n. 13, p. 3219-3226.
- COLARES, L.; PEREIRA, E. R.; MERIB, J.; SILVA, J.C.; SILVA, J.M.; WELZ, B.; CARASEK, E.; BORGES, D.L.G. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 30 (2014) 381-388.
- COMINA, G.; SUSKA, A.; FILIPPINI, D. (2014) Low cost lab-on-a-chip prototyping with a consumer grade 3D printer. *Lab on a Chip*, v. 14, n. 16, p. 2978-2982.

- COSTA I.L.M.; PEREIRA, P.H.F.; CLARO, A.M.; AMARAL, N. C.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, R. B.; MULINARI, D. R. (2021) Caneta de impressão 3D a partir da valorização de resíduos de pinha como reforço em acrilonitrila butadieno estireno (ABS): Microestrutura e propriedades térmicas. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. doi: 10.1177 / 08927057211012735.
- COSTA, R. C. V. (2022). Preparo de amostras de ração para cães em sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para análise por HR-CS FAAS. 8.5.2017, 68.
- DANA, H. R. & EBRAHIMI, F. (2023). Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 63(1), 22. <https://doi.org/10.1002/pen.26193>
- DUARTE, L. C. **Impressão 3D: uma alternativa para fabricação de dispositivos analíticos miniaturizados**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/6890>. Acesso em: 30 out. 2023.
- ESKINA, V. V., DALNOVA, O. A., BARANOVSKAYA, V. B., & KARPOV, Y. A. (2020). High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of ecotoxic and precious metals in printed circuit boards of waste mobile phones after selective sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103623. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103623>
- ESKINA, V.V, DALNOVA, O.A., FILATOVA, D.G., BARANOVSKAYA, V.B., KARPOV, Y.A. (2016) Separation and preconcentration of platinum-group metals from spent autocatalysts solutions using a hetero-polymeric S, N-containing sorbent and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 159 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.003>.
- FERREIRA, P.A.; OLIVEIRA, F.M.; MELO, E.I.; CARVALHO, A.E.; LUCCA, B.G.; FERREIRA, V.S.; SILVA, R.A. Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. *Anal. Chim. Acta*, 1169 (2021) 338568.
- GROSS, B. C.; ERKAL, J. L.; LOCKWOOD, S. Y.; CHEN, C. P.; SPENCE, D. M. (2014). Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences. *Analytical Chemistry*, v. 86, n. 7, p. 3240-3253.

- GROSS, B., LOCKWOOD, S. Y., & SPENCE, D. M. (2017). Recent advances in analytical chemistry by 3D printing. *Analytical Chemistry*, 89(1), 57–70. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04344>
- HULL, C. W. (2015). The birth of 3D printing. *Research Technology Management*, 58(6), 25–29. <https://doi.org/10.5437/08956308X5806067>
- IPAA - INTERNATIONAL PLATINUM GROUP METALS ASSOCIATION. The primary production of platinum group metals (PGMs). Disponível em <https://ipa-news.com/assets/sustainability/Primary%20Production%20Fact%20Sheet_LR.pdf>. (Acesso: 30 de outubro de 2023).
- IPAb - INTERNATIONAL PLATINUM GROUP METALS ASSOCIATION. The secondary production and recycling of platinum group metals (PGMs). Disponível em <https://ipa-news.com/assets/sustainability/Secondary%20Production%20Fact%20Sheet_LR.pdf>. (Acesso: 30 de outubro de 2023).
- IPAc - INTERNATIONAL PLATINUM GROUP METALS ASSOCIATION. The environmental profile of platinum group metals (PGMs). Disponível em <https://ipa-news.com/assets/sustainability/IPA_Guidance/2022-06-21-New%20Environmental%20Profile%20of%20PGMs_IPA.pdf>. (Acesso: 01 de novembro de 2023).
- IPA - INTERNATIONAL PLATINUM GROUP METALS ASSOCIATION. Platinum Group Metals - PGM Applications. Disponível em <<http://ipa-news.com/index/pgm-applications/>>. (Acesso: 6 de julho de 2022).
- JENA, A. (2014). *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer*. p. 106.
- KITSON, P. J.; ROSNES, M. H.; SANS, V.; DRAGONE, V.; CRONIN, L. (2012) Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic ‘lab on a chip’ reactionware devices. *Lab on a Chip*, v. 12, n. 18, p. 3267-3271.
- KRUG, F.J, NÓBREGA, J.A E OLIVEIRA, P.V. (2004) Espectrometria de Absorção Atômica- Parte 2. Atomização eletrotérmica em forno de grafite. Apostila, São Paulo, 23 p. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1->

revisada.pdf>. Acesso em 30 de outubro de 2023.

- LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. “Green Chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* 26 (2003) 123-129.
- LIU, P., HUANG, S. H., MOKASDAR, A., ZHOU, H., & HOU, L. (2014). The impact of additive manufacturing in the aircraft spare parts supply chain: Supply chain operation reference (scor) model based analysis. *Production Planning and Control*, 25(December 2017), 1169–1181. <https://doi.org/10.1080/09537287.2013.808835>
- MARAFON, A.C.; SANTIAGO, A.D.; AMARAL, A.F.C.; BIERHALS, A.N.; PAIVA, H.L.; GUIMARÃES, V.S. *Uso da biomassa para a geração de energia*. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016.
- MELFI, A. J.; MISI, A.; CAMPOS, D.A.; CORDANI, U.G. *Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*. Academia Brasileira de Ciências e Vale S.A. Rio de Janeiro, 420 p. 2016.
- ORECCHIO, S., & AMORELLO, D. (2019). Platinum and rhodium in potato samples by using voltammetric techniques. *Foods*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/foods8020059>
- PACHECO, K. A. **ESPECTROSCOPIA ATÔMICA: UMA BREVE REVISÃO**. 2022. 53 f. Monografia (Especialização) - Curso de Bacharel em Química Industrial, Instituto Federal do Espírito Santo, Vila Velha, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ifes.edu.br/bitstream/handle/123456789/2441/TCC_%20Espectroscopia%20at%3%b4mica%20uma%20breve%20revis%3%a3o.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 01 nov. 2023.
- PAWLAK, J., LODYGA-CHRUŚCIŃSKA, E., CHRUSTOWICZ, J., (2014). Fate of platinum metals in the environment. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28, 247–254
- RESANO, M., DEL ROSARIO FLÓREZ, M., QUERALT, I. AND MARGUÍ, E. (2015). Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105, pp. 38–46, DOI: 10.1016/j.sab.2014.09.013.

- SALDANHA, L. **A Pesquisa e Desenvolvimento na história da Impressão 3D**. 2023. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/pesquisa-e-desenvolvimento-na-hist%C3%B3ria-da-impress%C3%A3o-3d-luan-saldanha>. Acesso em: 30 out. 2023.
- SANTIAGO, J. V. B., BARUD, H. DA S., RIBEIRO, C. A., DIAS, D. S., FERREIRA, E. C., & NETO, J. A. G. (2021). Evaluation of thermoplastic filaments to construct a disposable 3D printed platform for atomic absorption spectrometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11093-7>
- SANTIAGO, J. V. B., PRUDENCIO, C. S., BARUD, H. DA S., FERREIRA, E. C., & NETO, J. A. G. (2022). 3d Printed Sample Holder For Determination Of Platinum In Urine Samples By HR-CS GFAAS. Congresso Nacional de Química Analítica (CONDEQUI), 4ª ed. <https://cdn.congresse.me/o7mxzhtoclys16h5ra4hi2i4yleg>
- SCHMIEDEL, G., MAINKA, E. & ACHE, H.J. (1989) Determination of molybdenum, ruthenium, rhodium, and palladium in radioinactive simulated waste of the nuclear fuel cycle by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Z. Anal. Chem.* **335**, 195–199. <https://doi.org/10.1007/BF00522249>
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A; *Princípios de Análise Instrumental*, 5a ed., Bookman, São Paulo, 2002.
- SYSTEMS, 3D. **About us**. 2023. Disponível em: <https://www.3dsystems.com/about-us>. Acesso em: 30 out. 2023.
- VIA. **Métodos de impressão 3D: mecanismos e características**. 2019. Disponível em: <https://via.ufsc.br/metodos-de-impressao-3d/>. Acesso em: 01 nov. 2023.
- VIEIRA, A.L.; MIRANDA, K.; VIRGÍLIO, A.; FERREIRA, E.C.; GOMES NETO, J.A. Evaluation of an improved closed-vessel conductively heated digestion system for the analysis of raw meat samples by ICP techniques. *J. Anal. At. Spectrom.*, 33 (2018a) 1354-1362.
- VIEIRA, A.L.; SILVA, T.V.; DE SOUSA, F.S.I.; SENESI, G.S.; JÚNIOR, D.S.; FERREIRA, E.C.; GOMES NETO, J.A. Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. *Microchem. J.* 139 (2018b) 322–326.

- WANG, Q.Y.; CHEN, A.M.; ZENG, X.Y.; CHEN, Y.T.; LI, S.Y.; JIANG, Y.F.; GAO, X.; JIN, M.X. Influence of spark discharge on Al(I) and AlO spectra in femtosecond laser-induced aluminum plasmas. *J. Anal. At. Spectrom.*, 36 (2021) 1112-1117.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3.ed., Weinheim: VCH, 1999.
- WIETHAN, B.A. Determinação de elementos terras raras por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama. 81p. 2018. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Santa Maria. 2018.
- ZAMBRZYCKA-SZELEWA, E., LULEWICZ, M., & GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. (2017). Simultaneous determination of rhodium and ruthenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 133, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.04.012>