



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Dissertação de Mestrado

“Determinação de Sb e Pb em embalagens de poli(tereftalato) de etileno (PET) por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução em forno de grafite empregando amostragem direta de sólidos.”

Tiago Varão Silva

Araraquara - SP

2014

Tiago Varão Silva

“Determinação de Sb e Pb em embalagens de poli(tereftalato) de etileno (PET) por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução em forno de grafite empregando amostragem direta de sólidos.”

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara - SP

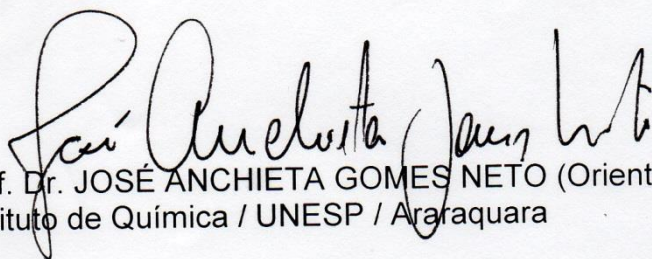
2014

TIAGO VARÃO SILVA

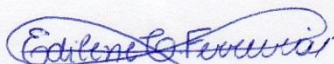
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 26 de fevereiro de 2014.

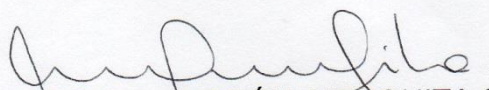
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. JOSÉ ANCHIETA GOMES NETO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof^a. Dr^a. EDILENE CRISTINA FERREIRA
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARCIA ANDRÉIA MESQUITA SILVA DA VEIGA
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP / Ribeirão Preto

FICHA CATALOGRÁFICA

S586d	Silva, Tiago Varão Determinação de Sb e Pb em embalagens de poli(tereftalato) de etileno (PET) por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução em forno de grafite empregando amostragem direta de sólidos / Tiago Varão Silva. – Araraquara : [s.n], 2014 84 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: José Anchieta Gomes Neto 1. Química analítica. 2. Antimônio. 3. Chumbo. 4. Embalagens. 5. Contaminação. I. Título.
-------	---

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais

1.1 Nascimento: 29 de Agosto de 1985

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidades: Guarulhos - SP

1.4 Filiação: Justina Lopes Varão

Antônio Roberto Santos Silva

2. Formação Acadêmica

2.1 Bacharel em Química

Instituto de Química Araraquara

Universidade Estadual Paulista UNESP

Período: 03/2007 à 12/2011

3. Produção Bibliográfica

3.2 Artigos aceitos para publicação

VARÃO, T.; RÊGO, J. F.; MORAES, M.; CAVALHEIRO, A. J.; GOMES NETO, J. A. Determinação conjunta de cálcio, magnésio e potássio em plantas medicinais por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução. Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso), 2013.

BARROS, A. I.; **VARÃO, T.**; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J.A. Determination of lead in eye shadow and blush by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing weight-and-assay method. Talanta, 2014.

4. Resumos em eventos científicos e participações em eventos científicos:

4.1. Nacionais: 4

Dedico esse trabalho...

Aos meus pais, por todo o carinho e pela luta incansável em um país tão
difícil para me fornecer toda a estrutura necessária.

Obrigado

Agradecimentos

Ao Professor José Anchieta pelo incentivo, orientação e por todos os ensinamentos passados. Obrigado pelo apoio, confiança e principalmente paciência.

Ao Grupo de Espectrometria e Automação (GEA): Ariane, Felipe, Jardes, Marcos e Rodrigo. Pelo apoio e os grandes momentos de descontração.

Especiais à Ariane e ao Jardes pela paciência e ajuda nas horas mais tenebrosas, o mundo precisa de pessoas com essa vontade de ajudar....

Aos meus verdadeiros amigos da República Xurupitas Farm e agregados: Chuck, Pelé, Alan, Chupeta, Betão, Lima, Husk, Gota, Denise, Marcelão, Buda, Jesus, Lívia. Agradecimento especial ao Chuck, um verdadeiro irmão que achei o rapaz que, mas me ajudou em tempos ruins. Amigo-irmão valeu mesmo!

A equipe de Handball UNESP Araraquara, muito obrigado por todos os momentos de glória e tristeza que passamos juntos, lembrarei eternamente de cada um que tive o prazer de treinar e jogar junto, vestir essa camiseta foi uma honra para mim, desejo todo o sucesso possível. Obrigado também Gutão por fazer dessa “galera” um time e por sua amizade.

Por último e mais importante agradeço a minha grande namorada Juliana Moreno de Paiva, por toda ajuda, paciência e carinho. Não é todo dia que se encontra uma mulher tão companheira como essa, lembrarei-me de ti até meu último suspiro, e jamais me esquecerei do apoio que você me deu na véspera da qualificação e da dissertação. Acredito que você fez o mestrado junto comigo e aprendeu tanto quanto eu. Julieta te amo e não é pouco!

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a todos da seção de pós-graduação e da biblioteca pela atenção dada em todos os momentos e principalmente pelo suporte acadêmico.

Ao Instituto de Química por todo o suporte dado

Ao Prof. Dr. Fernando Barbosa, pela ajuda em relação às medidas no ICP-MS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES – pela bolsa concedida.

*“La muerte es tan segura de vencer
Que nos dá una vida de ventaja...”*

desconocido

RESUMO

Foram desenvolvidos métodos de determinação de Sb e Pb por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução empregando amostragem direta de sólidos. A determinação direta de Sb e Pb foi possível com calibração em meio aquoso utilizando 5 µg de Pd e 2,5 µg de Mg em presença de 0,05% (m/v) de Triton-X como modificador químico. Para o Sb, as temperaturas de pirólise e de atomização foram 1600 °C e 2200 °C respectivamente. O método apresentou massa característica de 1,0 ng e limite de detecção de 0,6 ng. Para o Pb, as temperaturas de pirólise e de atomização foram 1400 °C e 2000 °C respectivamente. A massa característica foi de 5,2 pg e o limite de detecção 4,9 pg. Os desvios padrões relativos do Sb e Pb foram de 2,8% e 4% respectivamente. Estudos de homogeneidade e massa mínima sugeriram boa precisão e exatidão dos métodos na determinação de Sb e Pb em embalagens PET, quando massas entre 0,3 e 0,4 mg para Sb e 0,5 a 0,8 mg para Pb foram utilizadas. Quatro amostras de embalagens PET de diferentes cores foram analisadas pelo método proposto, as concentrações variaram 176,7 a 250,1 mg kg⁻¹ para Sb e de 26,5 a 81,7 pg mg⁻¹ para Pb. Os resultados comparativos obtidos para Sb e Pb empregando HR-CS FAAS e ICP-MS respectivamente, foram concordantes ao nível de 95% de confiança, exceto para o Sb na amostra de PET incolor. O método mostrou-se viável para quantificação dos analitos propostos podendo ser utilizado para controle de qualidade dos PETs, especialmente os que armazenam produtos alimentares.

Palavras Chave: Antimônio, Chumbo, Embalagens PET, HR-CS GF AAS, Amostragem direta de sólidos.

ABSTRACTS

Methods development were proposed for the determination of Sb and Pb in polyethylene terephthalate (PET) package by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry using direct solid sampling approach. Direct analysis using aqueous standards calibration was possible by using a proper heating program of atomizer and 5 μg Pd and 2.5 μg Mg as modifier in presence of 0.05% (m/v) Triton X-100. With regards to Sb, the pyrolysis and atomization temperatures were 1600°C and 2200°C, respectively. Calibration curves in the 0 – 100 ng range with linear correlation coefficient better than 0.9997 were obtained. The characteristic mass and limit of detection (LOD) were 1.0 ng Sb and 0.6 ng Sb, respectively. The relative standard deviation was 2.8%. For Pb, the of pyrolysis and atomization temperatures were 1400°C and 2000°C, respectively. Calibration in the 0 - 160 pg working range was obtained ($R=0.9998$) and the relative standard deviations were $\leq 4\%$. The characteristic mass was 5.2 pg Pb and the LOD was 4.9 pg Pb. Studies on homogeneity and minimal mass showed that acceptable precision and accuracy for Sb and Pb may be acquired if masses in the 0.3 - 0.4 mg and 0.5 - 0.8 mg were respectively weighted. PET samples at different colors were analyzed by the proposed method based on direct solid sampling. The concentrations varied from 176.7 to 250.1 mg kg^{-1} Sb and 26.5 to 80.9 pg mg^{-1} Pb. These results were in agreement with those obtained by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (for Sb) and inductively coupled plasma mass spectrometry (for Pb) at 95% confidence level (except for the colorless PET).

Keywords: Antimony, Lead, Packaging PET, HR-CS GF AAS, Direct Solid Sample.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Método de obtenção do PET	2
Figura 2 -	Instrumento desenvolvido por Lockyer: (A) atomizador, (B) Tubo de ferro inserido em um forno alimentado com carvão, (C) dispositivo de Kipp utilizado para geração de hidrogênio, (D) lâmpada elétrica de fonte contínua e (E) espectrógrafo com prisma ou dispositivo fotográfico	8
Figura 3 -	Representação esquemática da HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3 ou 4) atomizador (chama ou forno de grafite), (5) fenda de entrada do monocromador, (6) espelhos parabólicos, (7) prisma Littrow, (8) fenda intermediária ajustável, (9) rede de difração echelle e (10) detector CCD	10
Figura 4 -	Representação esquemática do braço mecânico (direita) e do par de pinças (esquerda) para introdução da amostra sólida	13
Figura 5 -	Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (AnalytikJena®, Germany)	19
Figura 6 -	Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena®, Germany)	19
Figura 7 -	Espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas Perkin Elmer® SIMAAS 6000	20
Figura 8 -	Moinho criogênico SPEX 6800	21

Figura 9 -	Forno de micro-ondas Multiwave Anton Paar®	21
Figura 10 -	Amostras de PET moídas em moinho criogênico empregando (A) 2 ciclos, (B) 5 ciclos e (C) 10 ciclos	31
Figura 11 -	Digeridos de PET empregando alíquotas de 1,0 mL de H ₂ O ₂ + 3,0 mL de HNO ₃ + 2,0 mL de H ₂ O em (A) procedimento 1; 7,0 mL de HNO ₃ + 1,0 mL de HCl em (B) procedimento 2; 7,0 mL de HNO ₃ + 1,0 mL de HCl em (C) procedimento 3 e 2,0 mL de HNO ₃ + 1,0 mL de HCl + 3,0 mL de H ₂ O em (D) procedimento 4	33
Figura 12 -	Espectro de absorção atômica do Sb na linha 217,581 nm para amostra de PET	35
Figura 13 -	Espectro de absorção atômica do Sb na linha 206,833 nm para amostra de PET	35
Figura 14 -	Espectro de absorção atômica do Sb na linha 212,739 nm para amostra de PET	36
Figura 15 -	Curvas de pirólise correspondente a 100 ng Sb em solução (■) e 100 ng de Sb em 0,2 mg de amostra de PET verde (●) na ausência de modificador	37
Figura 16 -	Curva de pirólise correspondente a 100 ng Sb em solução (■) e em 100 ng de Sb em 0,2 mg de PET verde (●) na presença de Ir como modificador	38
Figura 17 -	Curva de pirólise correspondente a 100 ng Sb (■) e em 0,2 mg de PET verde (●) na presença de W como modificador	38

Figura 18 -	Curva de pirólise e de atomização para Sb na presença de Pd/Mg; 100 ng Sb em meio aquoso (■) e em 0,2 mg de embalagem (●)	40
Figura 19 -	Espectros de absorção atômica em função do tempo para Sb em (A) 100 ng Sb e em (B) para 0,2 mg de PET	42
Figura 20 -	Espectro de absorção atômica em função do tempo para o Pb referente a 0,6 mg de amostra de PET verde no comprimento de onda 217,005 nm.	43
Figura 21 -	Curva de pirólise para Pb na ausência de modificador químico referentes a (■) 100 pg Pb em solução aquosa; (●) 0,6 mg de embalagem PET	44
Figura 22 -	Curva de pirólise e de atomização para Pb na presença de Pd/Mg; 100 pg Pb em meio aquoso (■) e 80 pg de Pb em 0,6 mg de embalagem (●)	45
Figura 23 -	Espectro de absorção atômica em função do Pb (217,005 nm) com a temperatura de pirólise fixada em 1400 °C e atomização em 2200 °C	46
Figura 24 -	Espectros de absorção atômica em função do tempo para Pb em (A) 100 pg Pb e (B) 0,6 mg de PET	47
Figura 25 -	Curva analítica para Sb (212,739 nm) empregando padrões aquosos	49
Figura 26 -	Curva analítica para Pb (217,005 nm) empregando padrões aquosos	49

Figura 27 -	Influência da massa mínima na determinação de Sb. As linhas horizontais contínuas e tracejadas correspondem a concentração média de Sb e ao desvio padrão (1σ) respectivamente	51
Figura 28 -	Influência da massa mínima na determinação de Pb. As linhas horizontais contínuas e tracejadas correspondem a concentração média de Pb e ao desvio padrão (1σ) respectivamente	52
Figura 29 -	Homogeneidade do Sb obtido na amostra de PET verde ($n=3$)	53
Figura 30 -	Homogeneidade do Pb obtido na amostra de PET verde	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Limites de migração específica de alguns elementos presentes em aditivos	4
Tabela 2 -	Programa de moagem criogênica utilizado para as amostras	23
Tabela 3 -	Programa otimizado do aquecimento do forno micro-ondas	23
Tabela 4 -	Programa de aquecimento geral para o estudo do comportamento térmico de Sb e Pb por SS HR-CS GF AAS	25
Tabela 5 -	Programa de aquecimento para recobrimento da plataforma de grafite com o modificador permanente W	26
Tabela 6 -	Programa de aquecimento para recobrimento da plataforma de grafite com o modificador permanente Ir	26
Tabela 7 -	Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Sb e Pb em amostras de PET	28
Tabela 8 -	Condições instrumentais do HR-CS FAAS para Sb	28
Tabela 9 -	Programa de aquecimento utilizado na determinação de Pb	29
Tabela 10 -	Primeiro programa de moagem empregado no moinho criogênico	30
Tabela 11 -	Procedimentos para decomposição por via úmida assistida por micro-ondas	31
Tabela 12 -	Programa de aquecimento otimizado para determinação de Sb em SS-HR CS GF AAS	41

Tabela 13 -	Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb em PET	47
Tabela 14 -	Massas características dos analitos em meio aquoso e sólido	50
Tabela 15 -	Resultados comparativos da determinação (n=3) de Sb e Pb em embalagens PET	56
Tabela 16	Resultados comparativos da determinação (n=3) de Sb e Pb em embalagens de PS 1, PS 2, PEAD 1, PEAD, 2 e PEAD 3	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês Atomic Absorption Spectrometry
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHET	bis-2-hidroxietil-tereftalato
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês Charge coupled device
CS	Fonte Contínua, do inglês Continuum Source
DSS	Análise direta de sólidos, do inglês direct solid sample
DMT	Dimetil Tereftalato
EDL	Lâmpada de Descarga sem Eletrodo, do inglês Electrodeless Discharge Lamp
EG	etileno glicol
HCL	Lâmpada de cátodo oco, do inglês Hollow cathode lamp
He	Fator de Homogeneidade
HR-CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Fonte Contínua com Alta Resolução, do inglês High Resolution Continuum Souce Atomic Absorption Spectrometry
HR-CS GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite de Fonte Contínua com Alta Resolução, do inglês High-Resolution Continuum Souce Graphite Furnace Absorption Spectrometry
ICP - MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LME	Limites de Migração Específica
LS	Fonte de Linhas, do inglês Line Source
LS GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Fonte de Linhas, do inglês Line-Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
<i>m</i>₀	Massa característica

PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PET	poli(tereftalato de etileno), do inglês poly(ethylene terephthalate)
PS	Poliestireno, do inglês polystyrene
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês Relative Standard Deviation
S_H	Erro de amostragem
SS	Amostragem de sólidos, do inglês Solid Sampling
SS HR-CS GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite de Fonte Contínua com Alta Resolução com amostragem direta, do inglês Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Absorption Spectrometry
STPF	Stabilized Temperature Platform Furnace
THGA	Tubo de grafite aquecido transversalmente, do inglês transverse heated graphite furnace
TPA	ácido tereftálico, do inglês para-terephthalic acid
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	7
2.1	Espectrometria de Absorção Atômica: Fonte de Linhas (LS) e Fonte Contínua (CS)	7
2.2.	Análise direta de sólidos (DSS)	12
2.2.1	Histórico	12
2.2.2.	Fundamentos	13
2.2.3.	Aplicações da SS GF AAS em materiais poliméricos	15
3	OBJETIVOS	17
3.1.	Gerais	17
3.2.	Específicos	17
4	PARTE EXPERIMENTAL.	18
4.1	Equipamentos.	18
4.2.	Reagentes e soluções	22
4.3.	Amostras	22
4.4.	Preparo das amostras pelo método comparativo	23
4.5.	Otimização do programa de aquecimento para SS HR-CS GF AAS	24
4.6.	Massa mínima e fator de homogeneidade	26
4.7.	Calibração	27
4.8.	Determinações de Sb e Pb em embalagem PET por SS HR-CS GF AAS.	27
4.9.	Determinação de Sb pelo método comparativo	28
4.10.	Determinação de Pb pelo método comparativo	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1.	Preparo das amostras pelo método comparativo	30
5.2.	Otimização do programa de aquecimento	34
5.2.1.	Otimização do programa de aquecimento para o Sb	34
5.2.2.	Otimização do programa de aquecimento para o Pb	42
5.3.	Calibração	48

5.3.1.	Avaliação das figuras de mérito de Sb e Pb	48
5.4.	Massa mínima e fator de homogeneidade	50
5.4.1.	Avaliação da homogeneidade para Sb e Pb	51
5.5.	Determinação de Sb e Pb nas amostras de PET por SS HR- CS GF AAS	55
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
	REFERÊNCIAS	61

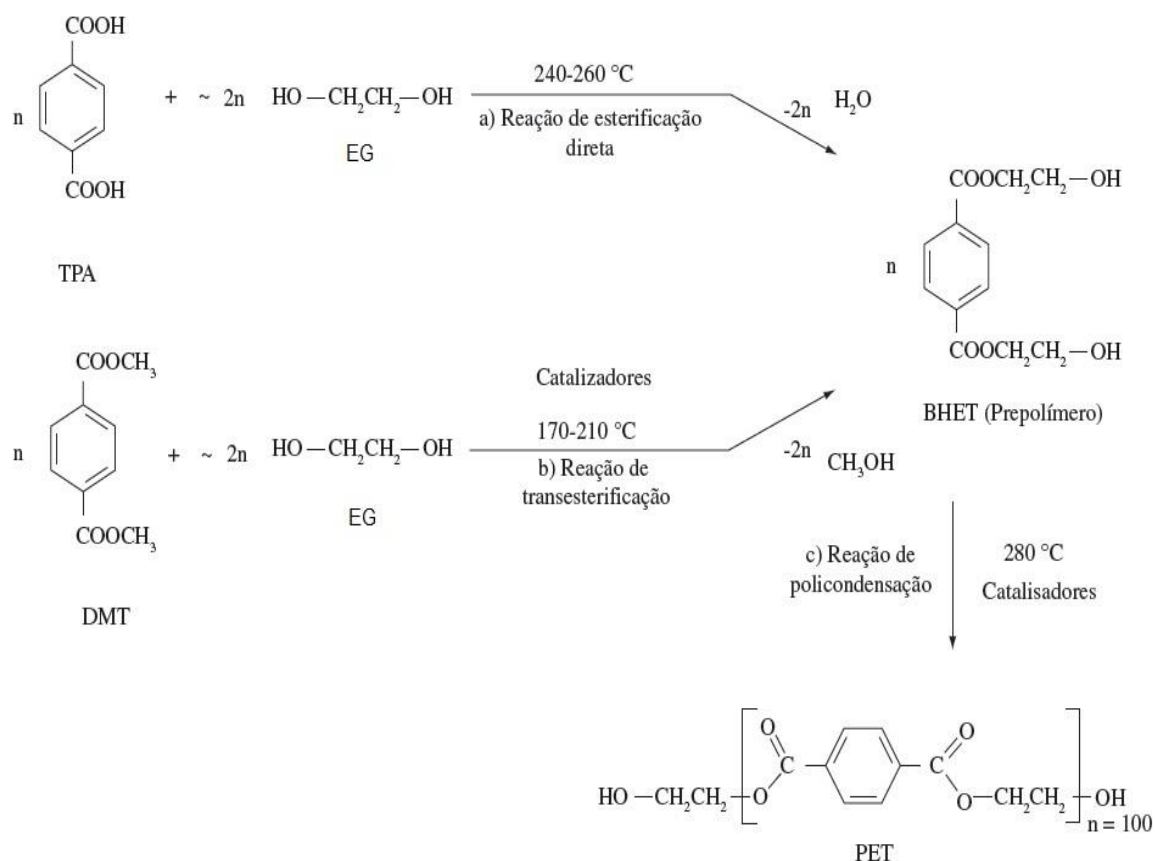
1. INTRODUÇÃO

Ao final da II Guerra Mundial um grave desabastecimento afetou todos os setores inclusive da indústria têxtil que era suprida com fibras de algodão, linho, lã entre outras. Devido a essa escassez, várias pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de produzir um material sintético capaz de substituir essas fibras. Em meados da década de 40, Wallace H. Carothers sintetizou um poliéster alifático, no entanto, sua baixa temperatura de fusão e baixa resistência hidrolítica comprometeram a qualidade final do produto, não podendo ser empregado na indústria têxtil (1). Tendo em vista essas limitações, em 1948, John R. Whinfield e James T. Dickson, sintetizaram poli(tereftalato de etileno) (PET) que apresentou alta temperatura de fusão e alta estabilidade hidrolítica devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal (2).

No início dos anos 70, essas fibras sintéticas começaram a ser utilizadas na indústria de embalagens na Europa e nos Estados Unidos. No Brasil, o PET seguiu uma trajetória semelhante, começando também na indústria têxtil na década de 80. Apenas na década de 90 passou a ser empregado na indústria de embalagens, inicialmente para envase de refrigerantes e água. Atualmente, além da aplicação na indústria alimentícia, o PET é também utilizado largamente nas indústrias de cosméticos, farmacêuticas, entre outras (3).

A síntese do PET é realizada a partir da policondensação do bis-2-hidroxietil-tereftalato (BHET). A obtenção do BHET pode ser feita por dois procedimentos diferentes (Figura 1).

Figura 1: Método de obtenção do PET.



Fonte: Adaptado Romão et al.;2009 (4)

O primeiro procedimento dispensa o uso de catalisadores, portanto envolve uma esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG) (4). O segundo procedimento é uma transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol, essa reação pode ser catalisada por vários complexos metálicos tipicamente acetatos de Ca, Mg, Zn, Cd, Pb ou Co (5).

Nas reações de transesterificação e policondensação, vários complexos inorgânicos podem ser empregados como aditivos na produção do PET (6). Entre eles, o mais utilizado é o Sb_2O_3 por apresentar boa estabilidade química e baixo custo (3,7). No entanto, excesso deste catalizador pode acarretar em deposição de Sb elementar gerando cor acinzentada ao PET (5). Outros óxidos, como os de germânio e de titânio também podem ser utilizados na etapa de policondensação (8), porém o alto custo do germânio e a desativação

do catalizador a base de titânio na presença de estabilizantes à base de fósforo inviabilizaram a produção comercial do PET (9,4).

Além do uso de catalizadores, aditivos são largamente empregados para aperfeiçoar as características de processamento proporcionando alterações nas propriedades do produto como cor, flexibilidade e estabilidade do produto. Esses componentes inorgânicos são empregados em várias concentrações, dependendo do efeito esperado (10,11). De modo geral, esses aditivos devem ser eficientes em sua função, como: estáveis na condição de processamento, fácil dispersão na matriz polimérica, não migrar das embalagens para os produtos e serem atóxicos para qualquer produto. É possível afirmar que todos os polímeros utilizam aditivos em sua síntese e os mais comumente empregados são os antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos, agentes acoplantes, plastificantes como fosfatos, pigmentos e corantes, retardantes de chama entre outros (12). A escolha do aditivo é feita de acordo com restrições de processo ou utilização do produto final. Dentre esses aditivos citados, os pigmentos e corantes recebem uma atenção especial, pois em sua composição podem conter metais potencialmente tóxicos como Pb, Cr, Cd e Co (13).

Apesar da eficácia dos catalizadores e aditivos inorgânicos, os metais presentes nessas substâncias podem ser transferidos das embalagens para os produtos que armazenam, causando contaminações, alterações no sabor, na aparência ou qualidade desses produtos (14). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio de regulamentações compreendidas por leis, portarias, instruções normativas e resoluções, tem como objetivo assegurar que os materiais utilizados para a elaboração das embalagens devem apresentar um nível máximo permitido de concentração de certos elementos, sob o risco de uma possível contaminação de alimentos e bebidas.

A Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 105, de 19 de Maio de 1999, intitulada “Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com alimentos” juntamente com a resolução RDC nº 52, de 26 de Novembro de 2010 “Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos” estabelecem que embalagens plásticas devam ser fabricadas na conformidade

de boas práticas de fabricação, que em condições normais, não produzam migrações para alimentos e bebidas de componentes indesejáveis, tóxicos ou contaminantes em quantidades que superem os limites máximos estabelecidos de migração total ou específica que possa ser prejudicial à saúde humana ou ocorra mudança inaceitável nas características sensoriais dos alimentos e bebidas. (15,16)

Em geral, essas resoluções definem o uso e a concentração de substâncias potencialmente tóxicas presentes na composição do material e no controle de migração. Esse controle é feito por meio de Listas Positivas as quais denominam os compostos que podem ser empregados para a fabricação de embalagens definindo um limite de migração para o controle de contaminação dos alimentos ou bebidas

A regulamentação RDC nº 52 complementa as informações sobre a presença de metais em aditivos definindo limites de migração específica (LME) de cada elemento, que é a quantidade máxima admissível de um elemento específico do material transferido a um simulante do alimento nas condições de ensaio (Tabela 1). Este teste é feito pesando-se massas de aproximadamente 2,0 g e a estes adicionados 30 mL das soluções extratoras em um béquer de 150 mL e em seguida avolumados a 50 mL. Os elementos presentes nos extratos obtidos são determinados empregando espectrometria de absorção atômica.

Tabela 1: Limites de migração específica de alguns elementos presentes em aditivos.

Elemento	LME em mg.kg ⁻¹
Sb	0,04
As	0,01
Ba	1
Cd	0,005
Pb	0,01
Hg	0,005
Zn	25

Fonte: ANVISA

Considerando o constante aperfeiçoamento do controle sanitário, a toxicidade desses elementos e visando a proteção da saúde de população, torna-se relevante estabelecer metodologias de análise com o intuito de minimizar problemas toxicológicos.

Antimônio e chumbo são elementos considerados tóxicos para os seres humanos. A toxicidade do Sb é dependente da espécie e da dose da exposição. A exposição a altas concentrações de antimônio, mesmo que por curto período, pode causar irritações nos olhos, pele e pulmões. No entanto, exposições prolongadas acarretam doenças cardíacas, gastrointestinais, renais, hepáticas além de câncer de pulmão e no sistema digestório (17). O Pb acumula-se no organismo e se liga a enzimas prejudicando o sistema nervoso, sanguíneo e ósseo, (18,19). Em PET o Sb é encontrado em altas concentrações (em média 220 mg kg^{-1}) (20,21). Já o Pb é encontrado em alguns corantes e em baixas concentrações (em média 20 ng g^{-1}) (21). Assim, a quantificação destes elementos em PET é um desafio, pois exige metodologias de preparo de amostra além de uma técnica analítica robusta para a determinação em faixas de concentração diferentes.

Das técnicas disponíveis para a determinação elementar a espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas em forno de grafite (LS GF AAS) e espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GF AAS), são amplamente utilizadas em análises em função da alta seletividade, sensibilidade, robustez, baixos limites de detecção, baixo custo relativo e possibilidade de analisar sólidos e suspensões (22). No entanto, as vantagens da HR-CS GF AAS, como correção de fundo estruturado, disponibilidade de várias linhas atômicas com sensibilidade menor, emprego da análise direta de sólidos com o mínimo preparo de amostra, entre outros, superam a LS GF AAS, uma vez que, para uma análise de rotina, muitas vezes o preparo de amostra é necessário como, digestão ácida, calcinação, extração entre outros. Esses procedimentos são muitas vezes morosos, com diluição do analito podendo gerar grande quantidade de resíduos ácidos e perdas do analito por volatilização. Nesse contexto, a análise direta de sólido (DSS) empregando a HR-CS GF AAS se torna promissora para a determinação elementar, uma vez que necessitam de

uma simples etapa de preparo da amostra, diminuindo o tempo de análise. Assim, essa análise pode ser feita com mínima ou nenhuma adição de reagentes a tendendo os princípios da química verde (23).

A análise direta de sólido é uma técnica inovadora se tratando de HR-CS GF AAS, portanto, determinações elementares em matrizes poliméricas são escassas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A busca pelo aperfeiçoamento de metodologias analíticas para análises químicas fez com que ao longo do tempo, as técnicas analíticas visassem simplicidade operacional, rapidez, com boa precisão e exatidão.

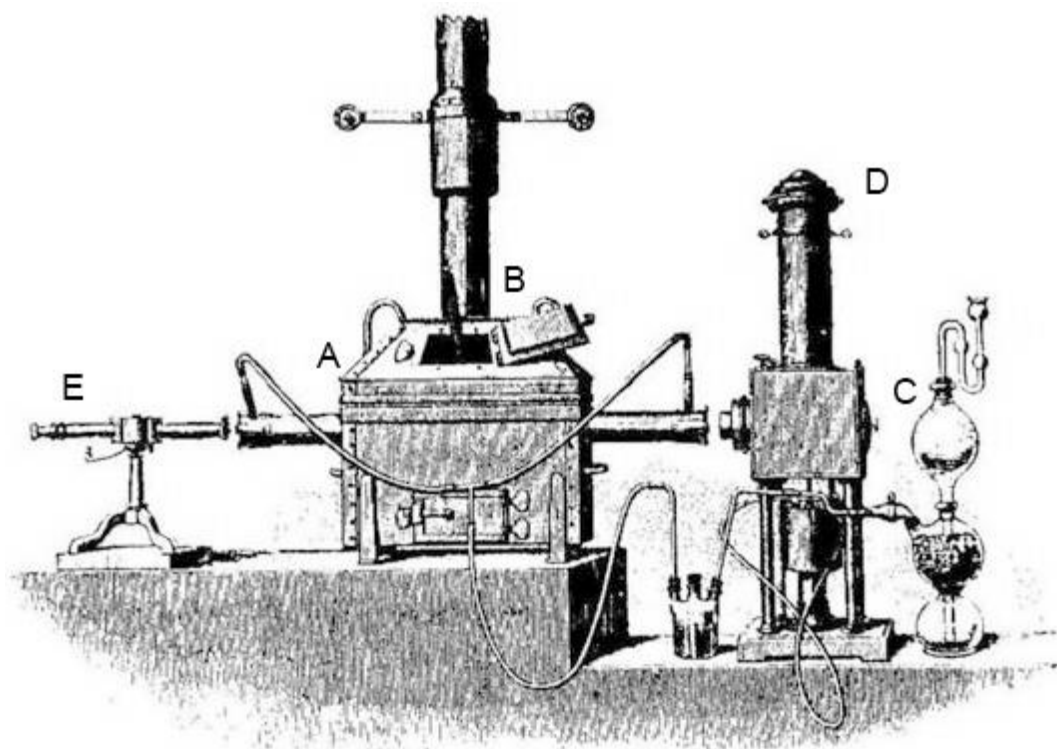
O desenvolvimento da instrumentação juntamente com a espectrometria de absorção atômica, permitiu o crescimento da DSS proporcionando novas alternativas para resolver problemas analíticos referentes algumas matrizes, como dificuldade de decomposição da matriz através da digestão ácida, pequena quantidade de amostra e baixa concentração do analito na amostra (24,25).

2.1. Espectrometria de Absorção Atômica: Fonte de Linhas (LS) e Fonte Contínua (CS)

No início do século XX, os primeiros experimentos feitos por Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen investigaram os processos de absorção de luz utilizando uma fonte contínua como fonte de radiação. Nesse estudo, eles observaram que os espectros de emissão de metais alcalinos e alcalinos terrosos coincidiam com as linhas negras do espectro solar. Até metade do século XX, as pesquisas que utilizavam espectros atômicos eram baseadas exclusivamente em emissão, afinal era mais fácil medir um sinal luminoso em um anteparo escuro, do que a atenuação da intensidade de emissão frente a uma fonte luminosa (26).

Em 1878, Norman Lockyer desenvolveu um instrumento capaz de obter espectros de emissão e absorção. Esse instrumento era constituído por um atomizador metálico aquecido com carvão, um dispositivo de Kipp utilizado para a geração do hidrogênio para manter a atmosfera redutora além de um sistema óptico (Figura 2).

Figura 2: Instrumento desenvolvido por Lockyer: (A) atomizador, (B) Tubo de ferro inserido em um forno alimentado com carvão, (C) dispositivo de Kipp utilizado para geração de hidrogênio, (D) lâmpada elétrica de fonte contínua e (E) espectrógrafo com prisma ou dispositivo fotográfico.



Fonte: Adaptado WELZ et al., 2005

As primeiras fontes de radiação utilizadas em instrumentos de absorção atômica eram contínuas, uma vez que era necessário identificar as interrupções no espectro contínuo causados pela absorção atômica. Contudo o uso de fontes contínuas restringiu as medidas apenas à emissão atômica.

Em 1955, Alan Walsh propôs a utilização de fontes de linhas (LS) para as medidas em espectrometria de absorção atômica (AAS) como técnica analítica para determinação elementar (26). A técnica consistia no emprego de lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir radiação específica para cada elemento e um monocromador para isolar a linha analítica das demais linhas emitidas pelas fontes, o que torna a técnica altamente seletiva. Assim, fontes de linhas foram desenvolvidas e são utilizadas até hoje em instrumentos comerciais.

O desenvolvimento e a difusão da técnica estão baseados em algumas características, que são (27):

- (i) desenho relativamente simples e barato;
- (ii) alta seletividade devido ao uso de uma fonte de linha específica para determinado elemento;
- (iii) reduzidas interferências espectrais ocasionadas por sobreposição de linhas

Ainda que essas vantagens caracterizem a robustez, simplicidade e seletividade há algumas limitações inerentes à técnica, como (28):

- (i) determinação de apenas um elemento por vez, tornando o procedimento tedioso caso haja um grande número de analitos a serem quantificados;
- (ii) atenuação da radiação ser medida apenas em intervalos espectrais estreitos, restringindo a informação disponível sobre o ambiente espectral;
- (iii) possibilidade de ler apenas a absorção total, ou seja, a absorção do fundo deve ser medida sequencialmente e subtraída da absorção total. Isso resultou no desenvolvimento de vários corretores de fundo como lâmpada de deutério empregado como fonte secundária, pulso de altas correntes na fonte primária e aplicação de um campo magnético para desdobramento das linhas atômicas conhecido como efeito Zeeman. Os três modos de configuração para a correção de fundo, tornaram os equipamentos complexos e caros.

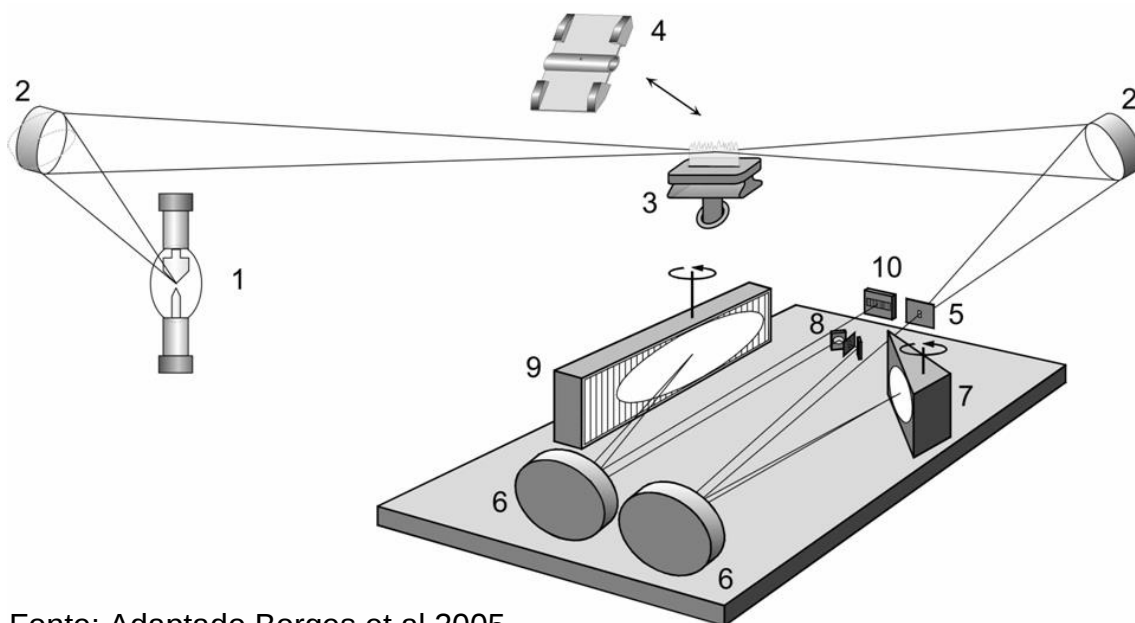
Embora LS AAS tenha se consolidado, as pesquisas envolvendo fontes de radiação continuaram e na metade da década de 90, Becker-Ross et al (29) aprimorou o espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS) proposta por Keliher e Wohlers, identificando as principais limitações dos equipamentos comerciais que consistiam em baixa intensidade de emissão no UV, alta instabilidade dos arcos de xenônio convencionais, resultando em altos limites de detecção além das desvantagens de modulação do comprimento de onda.

Tendo em vista as principais limitações, Heitmann et al. em 1996, propôs algumas modificações em um espectrômetro de fonte de linhas, substituindo a lâmpada, monocromador e detector. Essas modificações deram início a um novo conceito instrumental, a espectrometria de absorção atômica com fonte

contínua e alta resolução. A Figura 3 ilustra uma representação esquemática da HR-CS AAS.

A técnica consiste em medir a absorção atômica provenientes de átomos no estado fundamental gasoso produzido por um sistema de atomização específico, através da atenuação da radiação proveniente de uma fonte contínua de radiação.

Figura 3: Representação esquemática da HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3 ou 4) atomizador (chama ou forno de grafite), (5) fenda de entrada do monocromador, (6) espelhos parabólicos, (7) prisma Littrow, (8) fenda intermediária ajustável, (9) rede de difração echelle e (10) detector CCD.



Fonte: Adaptado Borges et al 2005

A alteração feita na fonte de radiação foi primordial para o desenvolvimento da HR-CS AAS, pois as lâmpadas disponíveis até então não emitiam baixa radiação no UV distante. Assim, uma lâmpada de arco curto de xenônio foi desenvolvida especialmente para emitir maior potência de radiação especialmente na região do UV. A lâmpada é operada com uma potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com distância de 1 mm entre eles operando em modo “*hot-spot*”, ou seja, produzindo um micro plasma entre os eletrodos que atinge uma temperatura de 10.000 K, resultando em

uma emissão da radiação contínua entre 190 e 900 nm. Essa alteração não fonte de radiação proporcionou um aumento na intensidade da radiação de uma a duas ordens de grandeza para muitos elementos quando comparados a lâmpadas de catodo oco ou de descarga sem eletrodo (EDL) (27). O movimento aleatório do plasma torna o arco instável, sendo necessária então a utilização de um sistema de correção da fonte. Esse sistema é controlado por um computador que move o espelho, garantindo que a radiação esteja constantemente incidida no centro do atomizador e, portanto na fenda de entrada do monocromador (27,28).

A radiação emitida pela fonte é conduzida a um monocromador de alta resolução denominado DEMON (*double-echelle monochromator*). O monocromador é disposto em arranjo Littrow possuindo um prisma e uma rede de difração echelle. O prisma tem como função selecionar a região espectral de interesse pré-dispersando a radiação emitida. Já a rede de difração echelle que possui um alto poder de dispersão, fornece a alta resolução do intervalo espectral na ordem de 2 pm por pixel em 200 nm (27). Como não há fenda de saída no monocromador, toda radiação dispersa pela rede echelle chega ao detector de alta resolução.

Por fim, a radiação dispersa pelo monocromador incide no detector que é constituído por um arranjo de carga acoplada (CCD). Esse dispositivo possui 512 x 58 *pixels*, sendo que apenas 200 são utilizados para gerar o sinal analítico, convertendo os fótons incidentes em fotoelétrons (28-30). Deste modo, todo o ambiente espectral a cada 0,2 nm da linha analítica torna-se “visível”. Com isso, além de observar o comportamento do sinal analítico é possível também obter informações sobre prováveis concomitantes na região analisada.

Dentre as diversas vantagens do emprego da fonte continua associada a sistemas de dispersão de radiação com alta resolução, podem-se destacar (27,28):

i) melhoria na relação sinal/ruído, devido a alta intensidade de emissão da fonte de radiação, implicando em melhores limites de detecção;

- ii) possibilidade do emprego de linhas adjacentes menos sensíveis, resultando em uma ampliação da faixa linear de trabalho quando comparadas a instrumentos com fonte de linhas;
- iii) possibilidade de fazer determinação molecular;
- iv) correção simultânea do fundo nas proximidade da linha analítica;
- v) utilizar diferentes áreas de integração na linha analítica (*wavelength-integrated absorbance*) para aumentar a sensibilidade e obter melhores limites de detecção;
- vi) maior desempenho analítico na determinação de elementos traços.

2.2. Análise direta de sólidos (DSS)

2.2.1. Histórico

Em 1959, Boris L'vov desenvolveu um atomizador eletrotérmico em forno de grafite, se tornando um dos pioneiros a testar análise direta de sólido introduzindo pequenas massas de cloreto de sódio a fim de realizar determinações elementares (31,32). Seu modelo de atomizador era inicialmente adequado para fazer esses tipos de análises. Posteriormente, com desenvolvimento da técnica e com a adoção do modelo de tubo de grafite proposto por Massman (33) a análise direta de sólidos ficou em segundo plano.

Em meados dos anos 80, no entanto, as pesquisas relacionadas à DSS foram impulsionadas pelo surgimento do tubo de grafite com aquecimento transversal juntamente com corretores de radiação de fundo baseado no efeito Zeeman, afinal, na DSS devido à ausência de diluição, os componentes da matriz estão mais concentrados, gerando sinais de fundo mais intenso (34).

Apesar da consolidação da técnica (SS GF AAS) juntamente com o corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, o desenvolvimento tecnológico da técnica não ficou parado. Várias melhorias foram feitas, principalmente na introdução da amostra no atomizador e na fonte de radiação. Atualmente, encontram-se disponível comercialmente um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite (HR-CS GF

AAS), capaz de operar no modo convencional, com introdução de soluções e no modo de análise direta de sólido.

Esse espectrômetro é equipado com um par de pinças previamente ajustado e a amostra sólida é pesada diretamente na plataforma de grafite do tipo “boat” e é inserida no atomizador com auxílio de um braço mecânico. (Figura 4)

Figura 4: Representação esquemática do braço mecânico (direita) e do par de pinças (esquerda) para introdução da amostra sólida.



Fonte: Autor

2.2.2. Fundamentos

O termo análise de sólido, consiste na introdução de pequenas massas do material a ser analisado diretamente no instrumento de medida, essa introdução pode ser feita através de suspensões (SiS) ou por meio de amostragem direta de amostra pulverizada (DSS) com o tamanho de partícula controlado (34).

De maneira geral a (DSS) apresenta vantagens quando relacionada a procedimentos convencionais, que seriam: simplificação do pré-tratamento de amostra, diminuindo o tempo gasto nessa etapa, aumentando a frequência analítica; uso mínimo de reagentes, reduzindo o risco de contaminação; minimização de perdas do analito; menor geração de resíduos; maior detectabilidade, pela não diluição da amostra, e possibilidade de analisar massas de amostra da ordem de 1 mg (25,35).

Embora a análise direta de sólidos seja aplicada em outras técnicas analíticas como espectrometria de emissão com plasma induzido por laser (LIBS), espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma com ablação a laser (LA ICP-MS), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente com ablação a laser (LA ICP-OES) e vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ETV ICP-MS), a análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (SS GF AAS) apresenta características que a qualificam como promissora. Dentre essas características destacam-se (34):

- (i) o programa de aquecimento que permite o pré-tratamento térmico da amostra, removendo os concomitantes que provocam interferências na atomização;

- (ii) pequenas massas de amostras podem ser analisadas, podendo variar de 0,01 mg a 10 mg;

- (iii) apresentam boa seletividade e sensibilidade;

- (iv) problemas relacionados a transporte são minimizados, uma vez que os sólidos são pesados diretamente na plataforma de grafite e posteriormente inseridos no atomizador;

- (v) a otimização do programa de aquecimento aliado muitas vezes com o uso de modificadores químicos permitem, na maioria dos casos, calibração com padrões aquosos.

Apesar das vantagens inerentes as técnicas, algumas dificuldades dependendo do analito ou amostra pode ser um obstáculo a ser superado, tais como:

- (i) dificuldade de introdução de pequenas alíquotas da amostra no atomizador – devido ao desenvolvimento de dispositivos de pesagem e inserção automática, os acessórios comerciais permitem fazer a amostragem totalmente automatizada contornando as dificuldades de introdução de amostra.

- (ii) não homogeneidade da amostra – Por analisar massas de amostras diminutas, massa inferiores a 100 mg pode afetar a representatividade dos

analitos em nível traço, ou seja, podem não estar homogeneamente distribuídos no material a ser analisado.

(iii) calibração – embora haja um grande número de materiais de referências certificados (CRMs), muitos materiais não são certificados para todos analitos de interesse, além da maioria dos CRMs disponíveis no mercado apresenta certificação para concentração maior que a praticada em SS GF AAS. Uma alternativa seria a utilização de soluções padrão aliada as condições “*Stabilized Temperature Platform Furnace*” (STPF) que permite, na maioria dos casos, controlar as interferências não-espectrais, de modo o sinal obtido pela amostra sólida seja comparado com o sinal produzido a partir de uma solução padrão (36).

2.2.3. Aplicações da SS GF AAS em materiais poliméricos.

A literatura relata o emprego da análise direta de sólido para vários analitos e matrizes. A seguir, será discutida brevemente, a aplicação da SS GF AAS em materiais poliméricos.

Resano et al. (37) investigou a concentração de fósforo em politereftalato de etileno (PET) e polipropileno (PP). As amostras foram introduzidas no forno de grafite juntamente com o modificador químico. Foi estudado o comportamento térmico do analito na ausência e na presença de modificadores químico como Pd, Pd+Mg, Pd+Ca e Pd-ácido ascórbico. Os melhores resultados obtidos foram com o emprego de Pd-ácido ascórbico. Para comparação dos resultados, as amostras foram submetidas à digestão ácida com ácido sulfúrico e H₂O₂ e posteriormente analisadas por ICP-OES, ICP-OES e ETV-ICP-MS.

Belarra et al (38), determinaram a concentração de Sb em cloreto de polivinila (PVC) utilizando massas de amostra entre 2,5 e 3,5 mg. As temperaturas ótimas de pirolise e atomização respectivamente foram de 800 °C e 2000 °C. Devido à alta concentração do analito na matriz polimérica, foi necessário o emprego de uma linha atômica menos sensível. A comparação dos resultados foi feita por FAAS e foram concordantes ao nível de 95 % de confiança.

Tendo em vista a concentração de metais potencialmente tóxicos em polímeros de resíduos eletrônicos, Duarte et al (39) propuseram um método para a determinação de Cd e Pb em materiais considerados resíduos eletro eletrônico, além de dois CRM para polietileno de baixa densidade (PEBD). Para a otimização do programa de aquecimento, foi estudado o comportamento térmico dos analitos na ausência e presença de modificador químico nas amostras, CRM e padrões aquosos, e a utilização de uma mistura de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg + 0,05 % (v/v) de Triton X-100, permitiu a estabilidade térmica dos analitos em temperaturas maiores, portanto as temperaturas de pirólise e atomização respectivamente foram 700 °C e 1000 °C para Cd e 1500 °C e 2200 °C para Pb. Os limites de detecção (LOD) obtidos foram 0,7 µg kg⁻¹ para Cd e 22 µg kg⁻¹ para Pb. Os resultados obtidos pelos CRM foram concordantes ao nível de 95 % de confiança.

Nesse contexto, tendo em vista a ampla utilização do PET que embora reciclável ainda é um problema ambiental, devido a sua difícil solubilização por procedimentos convencionais, dificultando a determinação de elementos contaminantes presentes em baixas concentrações. Além disso, observa-se a escassez de trabalhos disponíveis na literatura e considerando as principais características da SS GF AAS, a técnica se torna promissora para a determinação elementar em amostras de difícil dissolução, concentração em nível traço e para avaliação de micro homogeneidade (34).

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de métodos analíticos visando a análise de amostra de difícil dissolução como embalagens PET por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite empregando análise direta de sólidos.

3.2. Específicos

- Avaliar o desempenho da DSS HR-CS GF AAS na determinação de elementos presentes em PET em alta (Sb) e baixa (Pb) concentrações;
- Avaliar o emprego de modificadores químicos em solução ou termicamente depositados sobre a plataforma de grafite;
- Avaliar o potencial analítico de linhas alternativas do Sb (206,833 nm, 212,739 nm) com vista à redução da sensibilidade;
- Avaliar o potencial analítico da linha principal do Pb (217,000 nm).

4. PARTE EXPERIMENTAL

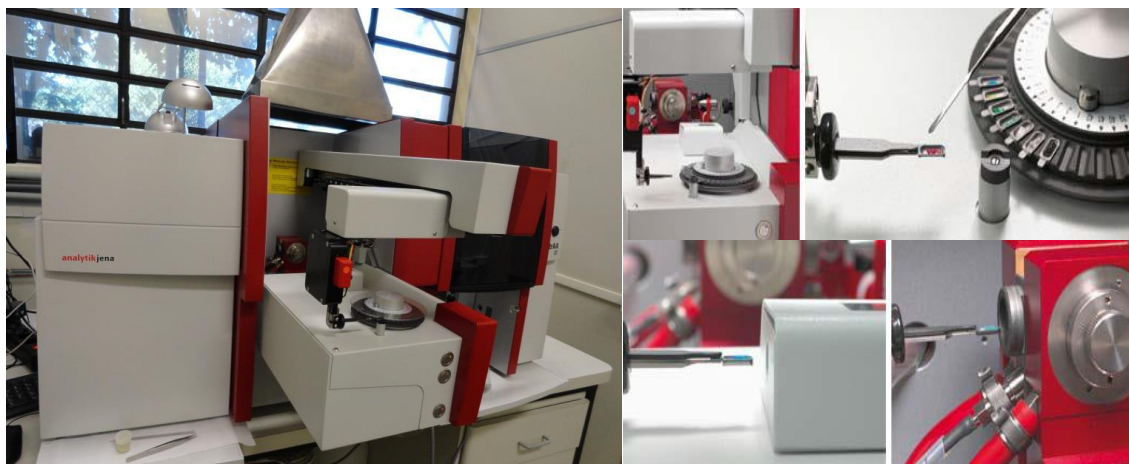
4.1. Equipamentos

Para as determinações de Sb e Pb por amostragem direta foi utilizado um Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (AnalytikJena[®], Germany) (Figura 5), equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE[®], Germany) operando em modo "*hot spot*" com emissão de radiação de 190 a 900 nm, um monocromador DEMON (*double-echelle monocromator*), constituído de um prisma e uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow, que permite alta resolução (~2,0 pm por pixel) e um detector de carga acoplada (CCD). O espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução ContrAA 700[®] é equipado com um auto amostrador de sólidos SSA 600.

Todos os experimentos foram feitos utilizando tubos de grafite pirolítico para amostragem de sólidos sem orifício de injeção e as amostras foram inseridas no tubo de grafite em plataformas de amostragem sólida, através de um par de pinças pré-ajustado, que é parte do acessório SSA 600. As amostras sólidas foram pesadas em uma microbalança Sartorius WZ2PW (Göttingen, Germany) com precisão de 0,001 mg. Soluções aquosas de calibração e soluções de modificador químico foram injetadas manualmente na plataforma SSA 600 utilizando uma micropipeta (Eppendorf[®], Brasil).

Como gás de purga e proteção utilizou-se argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo).

Figura 5: Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (AnalytikJena®, Germany).



Fonte: Autor

As determinações de Sb por método comparativo foram feitas em espectrômetro de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena®, Germany) (Figura 6), também equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE®, Germany) com emissão contínua de 190 a 900 nm.

Figura 6: Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena®, Germany).



Fonte: Autor

As determinações de Pb por método comparativo foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite Perkin Elmer® SIMAAS 6000 (Figura 7), equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman e amostrador automático Perkin Elmer®, modelo AS-72. Os atomizadores utilizados foram tubos de grafite pirolíticos com aquecimento transversal (THGA) contendo plataforma integrada. Foi empregada uma lâmpada de catodo oco para Pb (283,3 nm) operado a 10 mA. Argônio 99,99% de pureza (White Martins) foi empregado como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹. Todas as medidas foram feitas em triplicatas sob as condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*).

Figura 7: Espectrômetro de absorção atômica com fonte de linhas Perkin Elmer® SIMAAS 6000.



Fonte: Autor

Para se obter material com menor tamanho de partícula, as amostras foram moídas em moinho criogênico SPEX 6800 (Figura 8), equipado com tubos de policarbonato e barra magnética de aço inoxidável.

Figura 8: Moinho criogênico SPEX 6800.



Fonte: Autor

A decomposição das amostras pelo método comparativo empregou forno de micro-ondas Multiwave Anton Paar® (Figura 9), equipado com rotor de 6 posições e frascos de reação de quartzo. O programa de aquecimento otimizado está disponível na Tabela 3.

Figura 9: Forno de micro-ondas Multiwave Anton Paar®.



Fonte: Autor

4.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Água deionizada com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida pelo sistema de osmose reversa Millipore Rios 5[®] foi utilizada no preparo das soluções.

Ácido nítrico Suprapur (Merck) foi utilizado no preparo de todas as soluções analíticas para a determinação por SS HR-CS GF AAS.

Ácido nítrico 70% (v/v) (J.T. Baker) e ácido clorídrico 37% (v/v) (Merck) foram empregados para a decomposição das amostras de embalagens PET.

Solução 1000 mg L^{-1} Ir (Merck) e W (Merck), foram utilizadas como modificadores permanentes sem diluição prévia.

Soluções contendo 0,1% (m/v) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05% (m/v) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em presença de 0,05% (m/v) de Triton X-100 foram empregadas como modificador químico.

Soluções padrão de Sb e Pb foram preparadas por meio de diluições apropriadas de soluções estoque de 1000 mg L^{-1} (SpecSol[®], São Paulo, Brasil).

Materiais volumétricos, vidrarias e frascos utilizados nos experimentos foram imersos em banho 10% (v/v) HNO_3 por 24 horas e lavados posteriormente com água deionizada antes do uso.

4.3. Amostras

Amostras de PET verde, incolor, azul e vermelha foram adquiridas no mercado local de Araraquara.

As amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa de circulação forçada de ar aquecido a 30°C por 24h, em seguidas foram cortadas com tamanho de aproximadamente 1 cm^2 com tesoura de acrílico.

Todas as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e armazenadas ao abrigo da luz. Antes das determinações por SS HR CS GF AAS e pelo método comparativo, as amostras foram moídas em moinho

criogênico empregando o programa desenvolvido para esta finalidade (Tabela 2).

Tabela 2: Programa otimizado de moagem criogênica utilizado para as amostras.

Etapa	Tempo (minutos)
Pré-congelamento	4,0
Moagem*	3,0
Congelamento entre as moagens	2,0

*10 ciclos de moagem

Fonte: Autor

4.4. Preparo das amostras pelo método comparativo

O método de preparo das amostras consistiu na decomposição por via úmida assistida por micro-ondas. Para isso, massas de aproximadamente 0,15 g de PET previamente moídas foram pesadas e transferidas para os frascos digestores do forno micro-ondas, seguidas de alíquotas de 2,0 mL de HNO_3 + 1,0 mL de HCl + 3,0 mL H_2O . Em seguida, os frascos foram fechados e acomodados no rotor e então submetidos ao programa de aquecimento otimizado descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Programa otimizado do aquecimento do forno micro-ondas.

Etapa	Potência Inicial (W)	Potência Final (W)	Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (minutos)
1	0	800	120	15
2	800	800	220	40
3	800	0	25	20

Fonte: Autor

Após a exposição da amostra ao programa de aquecimento, os frascos foram abertos e os digeridos foram transferidos para balões de 25 mL e avolumados posteriormente.

4.5. Otimização do programa de aquecimento para SS HR-CS GF AAS

O estudo do comportamento térmico do Sb e do Pb em solução aquosa e em material sólido (PET) foi conduzido por meio da obtenção das curvas de pirólise e de atomização, na ausência e na presença de modificadores químicos. As temperaturas de pirólise foram avaliadas entre 500 e 1600 °C fixando previamente a atomização em 2000 °C para ambos os analitos. Uma vez determinada a temperatura ótima de pirólise, otimizou-se então a de atomização. O programa de aquecimento está apresentado na Tabela 4.

O comportamento térmico dos analitos em solução aquosa foi avaliado empregando-se 10 µL de solução contendo 10 mg L⁻¹ Sb e 10 µg L⁻¹ Pb. Massas de aproximadamente 0,2 e 0,7 mg PET foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico do Sb e Pb, respectivamente.

Para avaliar a ação do modificador químico na estabilidade térmica do Pb, foram dispensados manualmente 5 µL de uma solução contendo 5 µg Pd e 2,5 µg Mg em presença de 0,05% (m/v) de Triton X-100, sobre alíquotas de soluções analíticas e amostras sólidas previamente pesadas na plataforma de grafite pirolítico. Para o Sb, foi avaliada a ação dos seguintes modificadores químicos: 5 µL de uma solução contendo 5 µg Pd e 2,5 µg Mg em presença de 0,05% (m/v) de Triton X-100; 200 mg Ir; 200 mg W. Estes dois últimos modificadores foram depositado termicamente na plataforma de grafite visando à modificação permanente.

Tabela 4: Programa de aquecimento geral para o estudo do comportamento térmico de Sb e Pb por SS HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	110 ^{a,b}	10	10	2,0 (Ar)
Secagem 2	130 ^{a,b}	5	10	2,0 (Ar)
Pirólise	600 ^b	50	30	2,0 (Ar)
Resfriamento	100 ^b	-	20	2,0 (Ar)
Pirólise	T _p [*]	100	10	2,0 (Ar)
Auto-zero	T _p [*]	0	5	0
Atomização	T _a [*]	3000	4	0
Limpeza	2500 ^{a,b}	500	5	2,0 (Ar)

^aSb; ^bPb; T_p= temperatura de pirólise; T_a= temperatura de atomização

Fonte: Autor

Os programas de aquecimento dos recobrimentos das plataformas de grafite com W e Ir como modificadores permanentes estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Para o recobrimento com W, uma massa total de 200 µg do modificador foi depositada sobre a plataforma através de dez injeções de 20 µL da solução de 1000 mg L⁻¹ de W, executando o programa descrito na Tabela 5 após cada injeção (40,41).

Tabela 5: Programa de aquecimento para recobrimento da plataforma de grafite com o modificador permanente W.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
1	130	30	20	2,0 (Ar)
2	400	30	20	2,0 (Ar)
3	1000	100	10	2,0 (Ar)
4	2000	100	5	2,0 (Ar)

Fonte: Adaptado Bianchin et al (41)

A modificação química da superfície da plataforma de grafite com Ir, foi realizada com a deposição de 400 µg do modificador através de dez injeções de 40 µL da solução de 1000 mg L⁻¹ Ir e em seguida aplicando o programa descrito na Tabela 6 após cada injeção (41,40).

Tabela 6: Programa de aquecimento para recobrimento da plataforma de grafite com o modificador permanente Ir.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
1	100	10	10	2,0 (Ar)
2	150	30	20	2,0 (Ar)
3	250	30	20	2,0 (Ar)
4	1000	50	10	2,0 (Ar)
5	2000	1000	5	2,0 (Ar)

Fonte: Adaptado Bianchin et al (41)

4.6. Massa mínima e fator de homogeneidade

Fez-se análise da homogeneidade e da massa mínima da amostra com objetivo de verificar a representatividade das massas de PET analisadas.

O estudo foi realizado com a amostra de PET verde levando em consideração as concentrações de Sb e Pb obtidas pelo método comparativo. O estudo avaliou massas entre 0,05 e 1 mg em intervalos de 0,1 mg, pesadas e analisadas em três repetições. As concentrações médias obtidas e os respectivos erros forneceram a exatidão e precisão das medidas (34).

4.7. Calibração

A possibilidade de empregar calibração com padrão aquoso para analisar amostras sólidas foi avaliada por meio da construção de curvas analíticas e da comparação das massas características (m_0) obtidas nos meios aquoso e sólido. Diferentes volumes da solução $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ Sb e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb em meio de HNO_3 0,1% (v/v) foram injetados na plataforma de grafite e em seguida $5 \text{ } \mu\text{L}$ de uma solução contendo $5 \text{ } \mu\text{g}$ Pd e $2,5 \text{ } \mu\text{g}$ Mg em presença de 0,05% (m/v) de Triton-X foram injetadas, de modo a produzir curva de calibração nos intervalos de 10 - 100 ng Sb e 10 – 160 pg Pb, respectivamente.

4.8. Determinações de Sb e Pb em embalagem PET por SS HR-CS GF AAS

As determinações de Sb e Pb por SS HR-CS GF AAS foram feitas utilizando o comprimento de onda que apresenta sensibilidade relativa de 4% para Sb (212,739 nm) e o comprimento de onda principal para Pb (217,005 nm).

As medidas de absorção atômica foram feitas utilizando a área de integração equivalente a 3 pixels ($\text{CP} \pm 1$), o que corresponde a um intervalo espectral de $\sim 6,0 \text{ pm}$.

As amostras foram pesadas diretamente na plataforma de grafite e introduzidas no forno de grafite através do auto amostrador SSA 600. Os programas de aquecimento previamente otimizados com soluções analíticas e amostras sólidas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Sb e Pb em amostras de PET.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de Aquecimento (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	110 ^{a,b}	10	10	2,0 (Ar)
Secagem 2	130 ^{a,b}	5	10	2,0 (Ar)
Pirólise	600 ^b	50	30	2,0 (ar)
Resfriamento	100 ^b	-	20	2,0 (Ar)
Pirólise	1600 ^a , 1400 ^b	100	10	2,0 (Ar)
Auto-zero	1600 ^a , 1400 ^b	0	5	0
Atomização	2200 ^a , 2000 ^b	3000	4	0
Limpeza	2500 ^{a,b}	500	5	2,0 (Ar)

^aSb; ^bPb

Fonte: Autor

4.9. Determinação de Sb pelo método comparativo

As determinações de Sb por HR-CS FAAS foram feitas empregando o comprimento de onda principal (217,5815 nm) e área de integração equivalente a 3 pixels (CP±1). A taxa de aspiração foi fixada em 5 mL min⁻¹ e a altura de observação, fluxos de combustível e de gás oxidante foram otimizados com uma solução padrão de 5 mg L⁻¹ Sb, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Condições instrumentais do HR-CS FAAS para Sb.

Comprimento de onda (nm)	Altura de observação (mm)	Fluxo de acetileno (L h ⁻¹)	Razão Acetileno/ar
217,581 (P)	6	95	0,233

(P) comprimento de onda principal

Fonte: Autor

4.10. Determinação de Pb pelo método comparativo

As determinações de Pb em digeridos de PET foram feitas por GF AAS utilizando a linha atômica 283,3 nm. Um volume de 20 µL de amostra digerida foi injetado no atomizador seguido de 10 µL de uma solução contendo 5 µg Pd e 3 µg Mg empregada como modificador químico. O programa de aquecimento empregado encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9: Programa de aquecimento utilizado na determinação de Pb.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão de gás (mL min⁻¹)
Secagem 1	110	1	30	250
Secagem 2	130	15	30	250
Pirólise	1200	10	20	250
Atomização	2200	0	5	0
Limpeza	2500	1	3	250

Fonte: Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Preparo das amostras pelo método comparativo

Em geral, a maioria das amostras requer um pré-tratamento antes de ser analisada. Essas etapas dependem da forma como as amostras foram coletadas e podem ser compreendidas em lavagem, secagem, moagem, peneiramento e armazenamento.

Para o preparo da amostra de PET pelo método comparativo, foram utilizadas as etapas de lavagem, moagem criogênica e digestão ácida assistida por micro-ondas.

Inicialmente lavou-se as amostras de PET com água deionizada, em seguida elas foram cortadas e posteriormente massas da amostra em torno de 1,0 mg foram pesadas, as mesmas foram levadas ao moinho criogênico empregando o programa de moagem apresentado na Tabela 10 variando o número de ciclos de moagem entre 2, 5 e 10. Observando as Figuras 10 A e 10 B, nota-se que devido à dureza da matriz polimérica do PET, os programas de moagens empregando 2 e 5 ciclos não foram suficientes para obter um menor tamanho de partícula. Contudo, o programa de moagem com 10 ciclos (Figura 10 C), apresentou um menor tamanho de partículas, assim este programa de moagem foi adotado para a moagem criogênica.

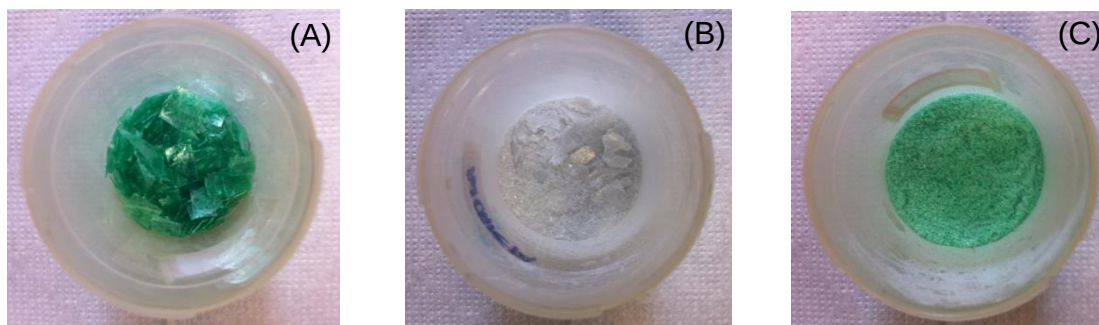
Tabela 10: Primeiro programa de moagem empregado no moinho criogênico.

Etapas	Tempo (minutos)
Pré-congelamento	4,0
Moagem*	3,0
Congelamento	2,0

*2, 5 e 10 ciclos por moagem

Fonte: Autor

Figura 10: Amostras de PET moídas em moinho criogênico empregando (A) 2 ciclos, (B) 5 ciclos e (C) 10 ciclos.



Fonte: Autor

Após a otimização do programa de moagem, a próxima etapa foi a otimização do programa de aquecimento do forno micro-ondas para a decomposição da amostra.

Para a otimização da decomposição por via úmida assistida por micro-ondas foram realizados quatro procedimentos que estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Procedimentos para decomposição por via úmida assistida por micro-ondas.

Procedimento	Condições				
	Massa amostra mg	H ₂ O ₂	HNO ₃	HCl	H ₂ O
		mL			
1	200	1,0	3,0	-	2,0
2	200	-	7,0	1,0	-
3	150	-	7,0	1,0	-
4	150	-	2,0	1,0	3,0

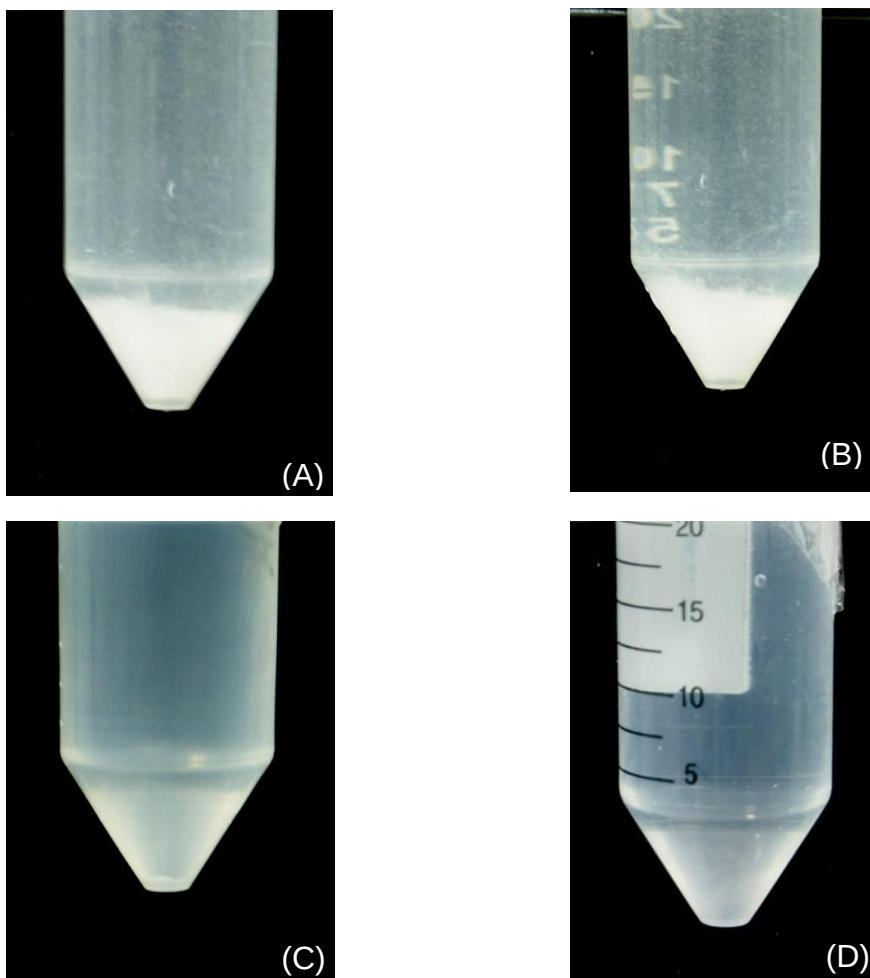
Fonte: Autor

No primeiro e segundo procedimentos, foi observado um resíduo branco nos digeridos evidenciando uma digestão parcial das amostras de PET (Figuras 11 A e 11 B). A digestão parcial no primeiro procedimento deve-se à ineficiência do programa de aquecimento, uma vez que a temperatura máxima

atingida foi 135°C. O forno de micro-ondas é equipado com um sensor de pressão que monitora a pressão interna dos frascos digestores. Caso a pressão exceda 75 bar, por segurança a irradiação das micro-ondas é cortada. Portanto, devido à reação do H₂O₂ com a amostra, a pressão interna excedeu 75 bar, cortando a radiação das micro-ondas fazendo com que o programa de aquecimento não atingisse a temperatura ideal para a digestão de 220 °C. Com isso, optou-se um método de decomposição proposto por Pereira et al. (21).

O método proposto por Pereira et al., que corresponde ao procedimento dois da Tabela 11, não foi eficiente para a decomposição da amostra de PET uma vez que a digestão incompleta pode ter sido causada pelo excesso de massa e pouco tempo de exposição ao programa de aquecimento, em torno de 20 minutos sugerindo aquecimento insuficiente. Tendo em vista as causas dessa digestão incompleta, optou-se por diminuir a massa pesada para 0,15 g e aumentar o tempo de exposição do programa de aquecimento para 40 minutos.

Figura 11: Digeridos de PET empregando alíquotas de 1,0 mL de H_2O_2 + 3,0 mL de HNO_3 + 2,0 mL de H_2O em (A) procedimento 1; 7,0 mL de HNO_3 + 1,0 mL de HCl em (B) procedimento 2; 7,0 mL de HNO_3 + 1,0 mL de HCl em (C) procedimento 3 e 2,0 mL de HNO_3 + 1,0 mL de HCl + 3,0 mL de H_2O em (D) procedimento 4.



Fonte: Autor

Análise da Figura 11 C revela que a digestão conduzida pelo terceiro procedimento foi completa, ou seja, obteve-se uma solução límpida e homogênea. No entanto, os digeridos apresentaram acidez elevada devido à grandes volumes de ácidos utilizados. Para minimizar este problema foi proposto o procedimento quatro. Este procedimento apresentou menor acidez residual e como pode ser observado na Figura 11 D, a digestão foi completa. Desta forma, esse foi o procedimento utilizado no preparo das amostras pelo método comparativo.

5.2. Otimização do programa de aquecimento

A otimização do programa de aquecimento é umas das etapas mais importantes em GF AAS, e visa à obtenção das melhores temperaturas de secagem, pirólise, atomização e limpeza, empregando ou não modificadores químicos. Essa otimização torna-se mais crítica quando se emprega amostragem de sólidos. Diferentemente das soluções aquosas, as amostras sólidas são introduzidas integralmente no atomizador, com mínimo preparo das amostras, podendo causar interferências químicas e espectrais provenientes da matriz (26).

As curvas de temperaturas de pirólise e atomização foram construídas por meio da medida do sinal de absorbância com a variação crescente da temperatura. Esse processo foi feito tanto para uma determinada amostra como para solução padrão, porque um dos objetivos era obter uma condição de compromisso para fazer a análise de sólidos empregando calibração com soluções aquosas de referências. No estudo envolvendo sólidos, devido a dificuldade de pesar massas semelhantes em cada medida, utiliza-se a razão entre a absorbância e a massa de amostra (em mg) correspondente (42,43).

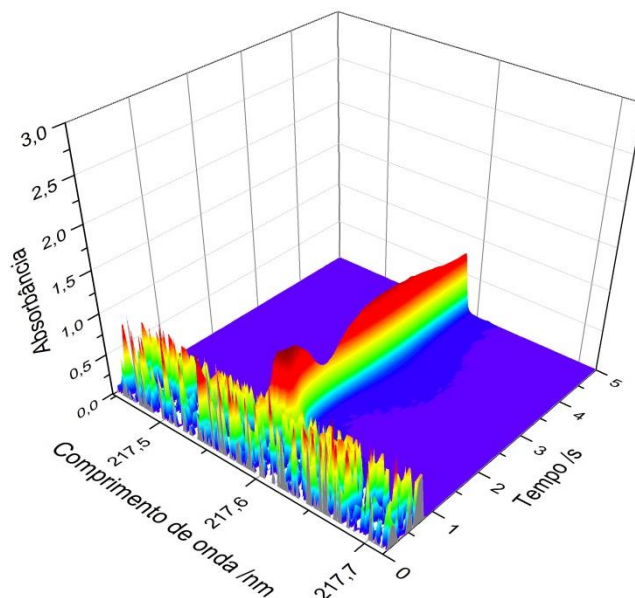
As temperaturas de pirólise foram definidas pela maior estabilidade térmica do analito na amostra sólida e na solução, já as temperaturas de atomização foram estabelecidas após avaliação dos perfis dos sinais transientes e dos desvios obtidos.

5.2.1. Otimização do programa de aquecimento para o Sb

Na otimização do método para Sb por SS HR-CS GF AAS foi empregado uma solução de 10 mg L^{-1} Sb e a amostra de PET verde. Estudou-se o comportamento do Sb em ambos os meios na linha atômica principal (217,581 nm), secundária (206,833 nm), além de outra linha com sensibilidade relativa menor (212,739 nm). Observando as Figuras 12 e 13, nota-se que as linhas 217,581 nm e 206,833 nm apresentaram junto ao sinal atômico um fundo estruturado, associado ao espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina da molécula de PO, gerada a partir do fósforo empregado como

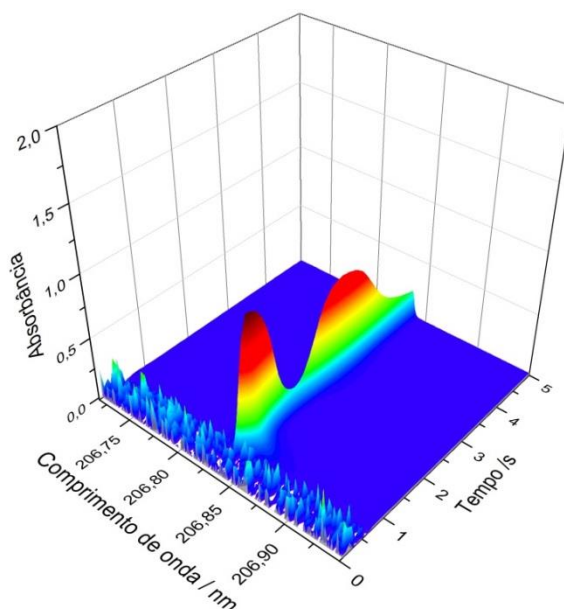
estabilizante do PET (4), além de um sinal intenso e picos duplos devido a alta concentração do Sb na amostra.

Figura 12: Espectro de absorção atômica do Sb na linha 217,581 nm para amostra de PET.



Fonte: Autor

Figura 13: Espectro de absorção atômica do Sb na linha 206,833 nm para amostra de PET.

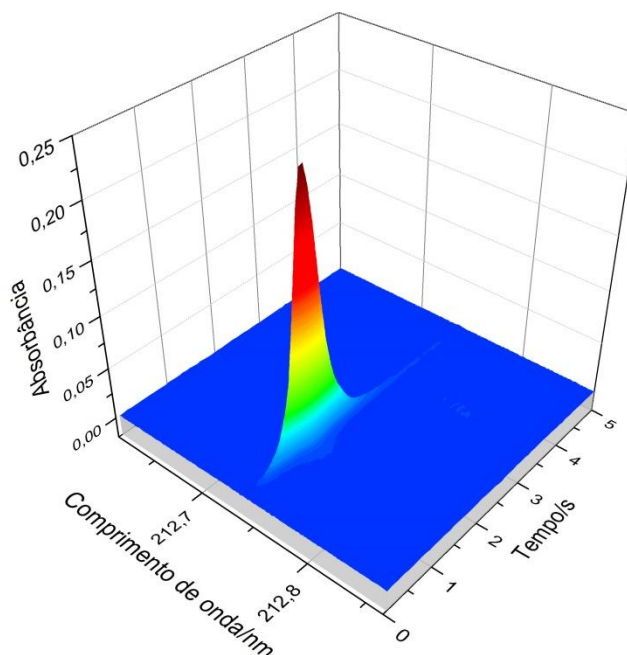


Fonte: Autor

Análise da Figura 14 revela que a linha 212,739 nm mostrou-se livre de interferência, ou seja, apresentou uma sensibilidade baixa o suficiente para não medir sinais de absorção molecular de PO. Assim, observou-se um sinal

transiente bem definido e de curta duração. Portanto, essa linha atômica foi escolhida para os estudos subsequentes.

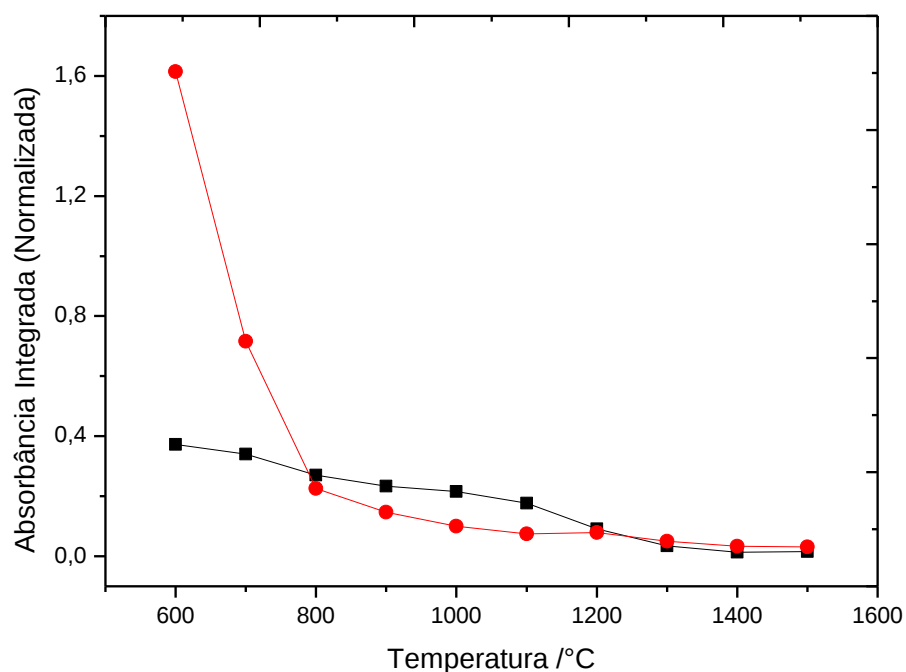
Figura 14: Espectro de absorção atômica do Sb na linha 212,739 nm para amostra de PET.



Fonte: Autor

Após a escolha da melhor linha atômica, foi feita a otimização da temperatura de pirólise para o padrão aquoso de 10 mg L^{-1} Sb em presença de 0,1% (v/v) de HNO_3 e para 0,2 mg de amostra sólida. As curvas de pirólise foram construídas variando a temperatura de 600 a 1600 °C na ausência de modificador químico e com a temperatura de atomização fixada em 2000°C (Figura 15).

Figura 15: Curvas de pirólise correspondente a 100 ng Sb em solução (■) e 100 ng de Sb em 0,2 mg de amostra de PET verde (●) na ausência de modificador.

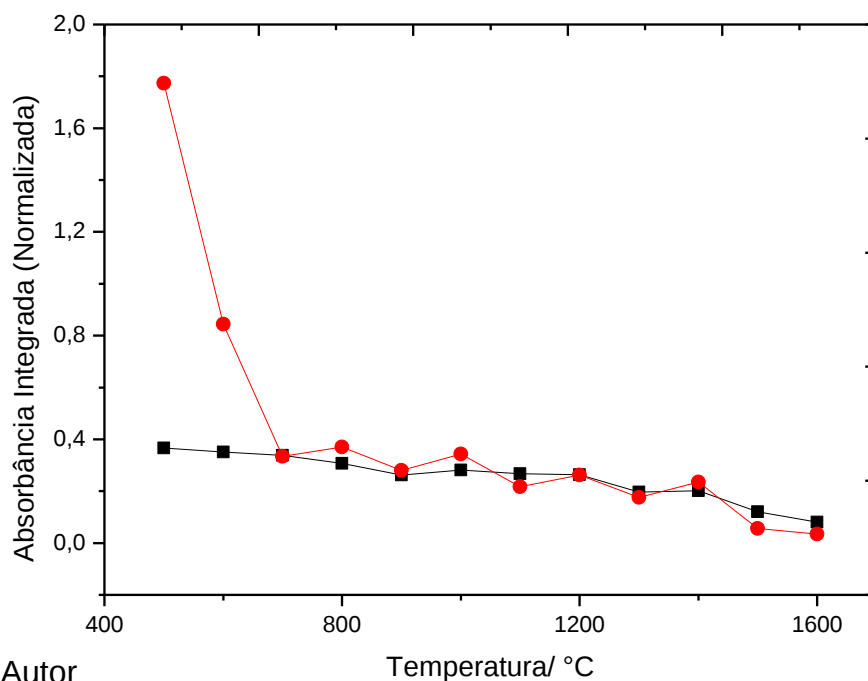


Fonte: Autor

Como pode ser observado o sinal analítico de Sb não apresentou estabilidade térmica em ambos os meios. As curvas de pirólise com o padrão aquoso e com a amostra de PET apresentaram perfis diferentes com relação a estabilidade térmica. A queda do sinal analítico do Sb na solução aquosa é menos acentuada em relação a queda do sinal analítico da amostra de embalagem. Essa queda indica que em temperaturas mais altas há perda do analito por volatilização, não possibilitando fazer o estudo da temperatura de atomização. Essa perda pode ser evitada com o uso de modificadores químicos. Visando a estabilidade térmica do analito, foi estudado o comportamento térmico de Sb em meio aquoso e amostra sólida na presença dos modificadores: Ir, W (permanentes) e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em presença de Triton X-100 (convencional).

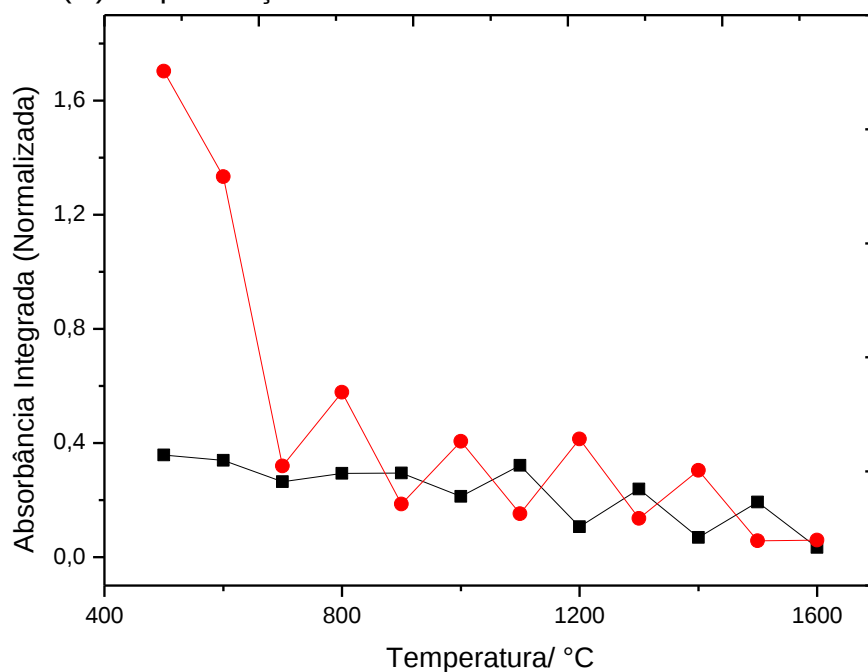
As Figuras 16 e 17 representam o comportamento térmico do Sb em solução e na amostra sólida na presença de Ir e W como modificadores permanentes.

Figura 16: Curva de pirólise correspondente a 100 ng Sb em solução (■) e 100 ng de Sb em 0,2 mg de PET verde (●) na presença de Ir como modificador.



Fonte: Autor

Figura 17: Curva de pirólise correspondente a 100 ng Sb (■) e em 0,2 mg de PET verde (●) na presença de W como modificador.



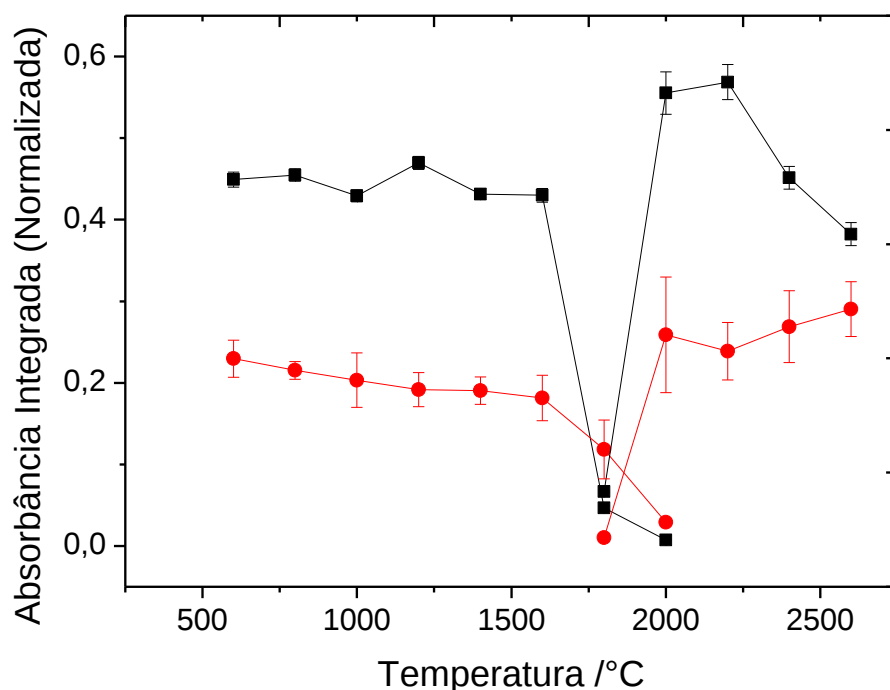
Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 16, a utilização da plataforma de grafite modificada com Ir não melhorou a estabilidade térmica do analito. Nota-se que para a amostra de PET a perda de sinal do Sb é mais brusca até 800 °C e posteriormente menos acentuada em temperaturas maiores; para o padrão aquoso, a perda de sinal do Sb com o aumento da temperatura foi menos acentuada. A absorbância integrada normalizada obtida para a amostra sólida foi superior a obtida pela solução padrão, sugerindo um acentuado efeito de matriz.

Analisando a Figura 17 observa-se que o uso de plataforma modificada com W não estabilizou o Sb em PET. A solução aquosa apresenta uma perda de sinal do Sb menos acentuada aumentando a temperatura, já em relação à amostra de PET nota-se que há uma perda de sinal em 800 °C, porém em temperatura maiores essa perda também é menos acentuada.

Para ambos os casos, o emprego da modificação permanente, não foi eficaz na estabilização térmica do Sb. O analito pode não ter interagido com os modificadores permanentes, não formando compostos intermetálicos mais estáveis, os quais poderiam gerar melhores sinais analíticos a temperaturas mais altas. Tendo em vista estes resultados, foi avaliado o uso de modificadores químicos em solução através do estudo do comportamento térmico do Sb empregando uma mistura de Pd+Mg (Figura 18).

Figura 18: Curva de pirólise e de atomização para Sb na presença de Pd/Mg; 100 ng Sb em meio aquoso (■) e em 0,2 mg de embalagem (●).



Fonte: Autor

As curvas de pirólise para o padrão aquoso e para a amostra apresentaram comportamentos térmicos semelhantes. A temperatura de pirólise ótima foi de 1600 °C para ambos os meios. A presença do modificador químico possibilitou estabilizar termicamente o analito até 1600 °C para ambos os meios, indicando uma interação maior do analito com o modificador químico ou favorecimento a conversão das espécies de Sb para uma forma predominante de precursor de atomização.

Definida a temperatura de pirólise, avaliou-se a influência da temperatura de atomização entre 1600 e 2500 °C. As curvas de atomização apresentaram perfis semelhantes até 2200 °C e após essa temperatura pode-se observar que há um decréscimo no sinal do Sb para a solução aquosa. No entanto, para a amostra de embalagem o sinal de Sb permanece relativamente estável considerando os desvios do sinal, indicando que em temperaturas maiores de atomização não há perda de Sb.

Na presença da matriz, embora a temperatura de 2000 °C tenha apresentado maior razão absorbância/massa da amostra, os sinais

apresentaram um maior desvio padrão entre medidas consecutivas. Com isso optou-se por uma temperatura de atomização de 2200 °C.

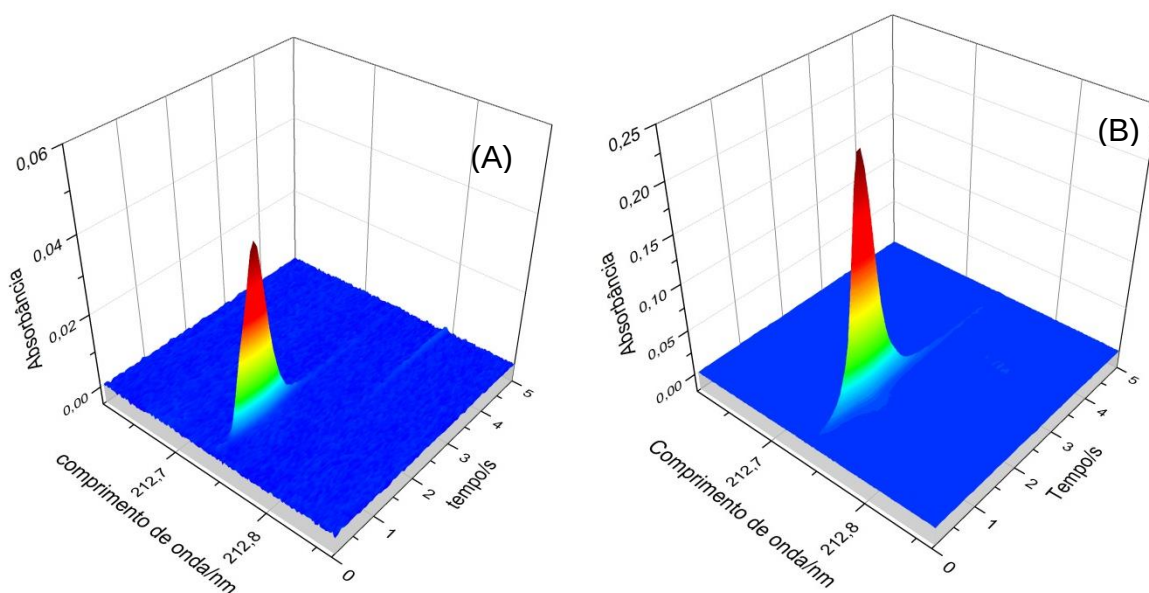
Considerando o comportamento térmico de Sb na solução e matriz, empregando a mistura Pd + Mg como modificador químico, o programa de aquecimento proposto para a determinação direta de Sb por SS HR-CS GF AAS está apresentado na Tabela 12. Os sinais transientes do Sb estão apresentados na Figura 19.

Tabela 12: Programa de aquecimento otimizado para determinação de Sb em SS-HR CS GF AAS.

Etapas	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0 (Ar)
Secagem 2	130	5	10	2,0 (Ar)
Pirólise	1600	100	10	2,0 (Ar)
Auto-zero	1600	0	5	0
Atomização	2200	3000	4	0
Limpeza	2500	500	5	2,0 (Ar)

Fonte: Autor

Figura 19: Espectros de absorção atômica em função do tempo para Sb em (A) 100 ng Sb em solução e em (B) para 0,2 mg de PET.

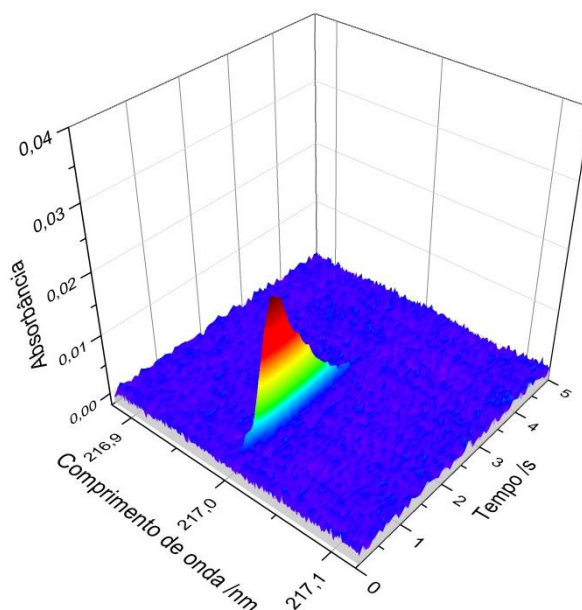


Fonte: Autor

5.2.2. Otimização do programa de aquecimento para o Pb

A otimização das temperaturas de pirólise e atomização foram obtidas a partir das amostras de PET verde, no intervalo de massa entre 0,6 a 0,8 mg. Para fins comparativos, o comportamento térmico do Pb também foi avaliado em meio aquoso, por meio de injeções de 10 μL de uma solução 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em presença de 0,1% (v/v) de HNO_3 . As leituras feitas na linha 217,005 nm foram livres de interferências (Figura 20).

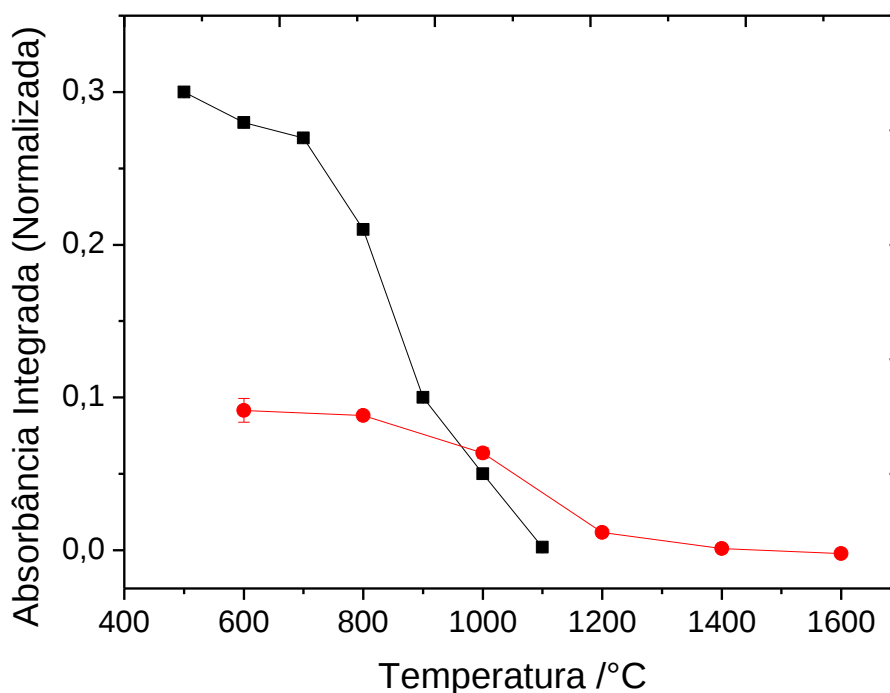
Figura 20: Espectro de absorção atômica em função do tempo para o Pb referente a 0,6 mg de amostra de PET verde no comprimento de onda 217,005 nm.



Fonte: Autor

Inicialmente foi avaliado o comportamento térmico de Pb em solução e na amostra na ausência de modificador químico. As curvas de pirólise foram avaliadas entre 500 a 1600 °C, com a temperatura de atomização fixada em 2000 °C (Figura 21).

Figura 21: Curva de pirólise para Pb na ausência de modificador químico referentes a (■) 100 pg Pb em solução aquosa; (●) 0,6 mg de embalagem PET.



Fonte: Autor

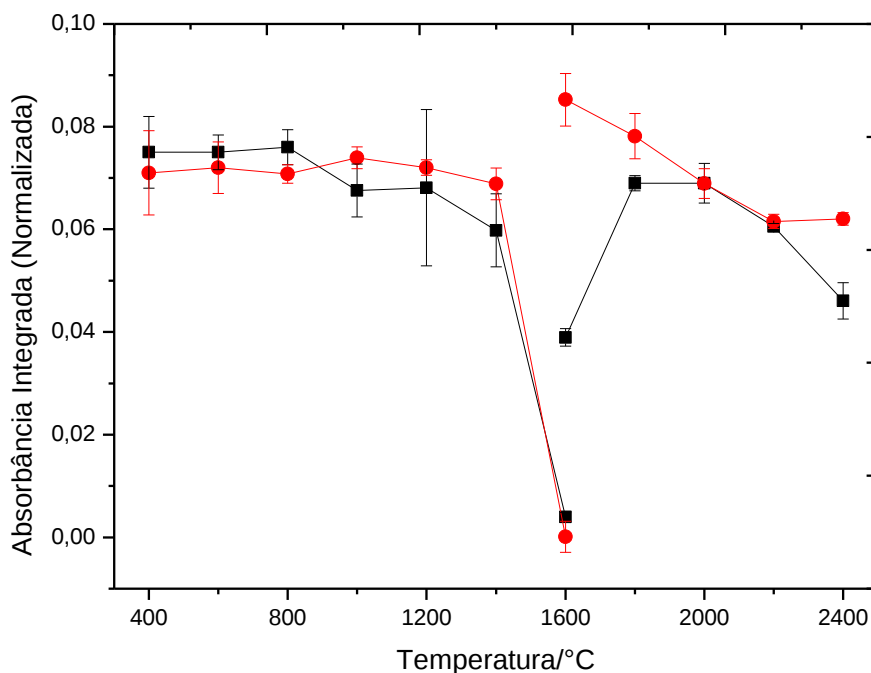
Como ilustrado na Figura 21, os experimentos iniciais indicam que as curvas de pirólise tanto para o meio aquoso quanto para a amostra apresentaram estabilidade térmica de aproximadamente 700°C. Nessa temperatura foram observados sinais transientes bem definidos e de curta duração. No entanto, para amostra sólida foram observados sinais transientes duplos, evidenciando forte efeito de matriz.

É importante ressaltar que após as leituras do sinal atômico do analito foram observados resíduos de matriz polimérica nas plataformas de grafite, indicando que essa temperatura não era suficiente para a total remoção da matriz. Para auxiliar a remoção do resíduo polimérico remanescente na plataforma, foi utilizada uma etapa adicional de pirólise assistida por ar a 600 °C durante 30s.

Visando contornar os efeitos de matriz observados durante a etapa de atomização bem como aumentar a estabilidade térmica do analito, foi avaliado o emprego de uma solução Pd + Mg como modificador químico. Para isso

construiu-se a curva de pirólise variando a temperatura de 400 a 1600 °C mantendo a temperatura de atomização fixada em 2000 °C. Posteriormente a curva de atomização foi construída com a temperatura de pirólise otimizada em 1400 °C. (Figura 22)

Figura 22: Curva de pirólise e de atomização para Pb na presença de Pd/Mg; 100 pg Pb em meio aquoso (■) e 80 pg de Pb em 0,6 mg de embalagem (●)



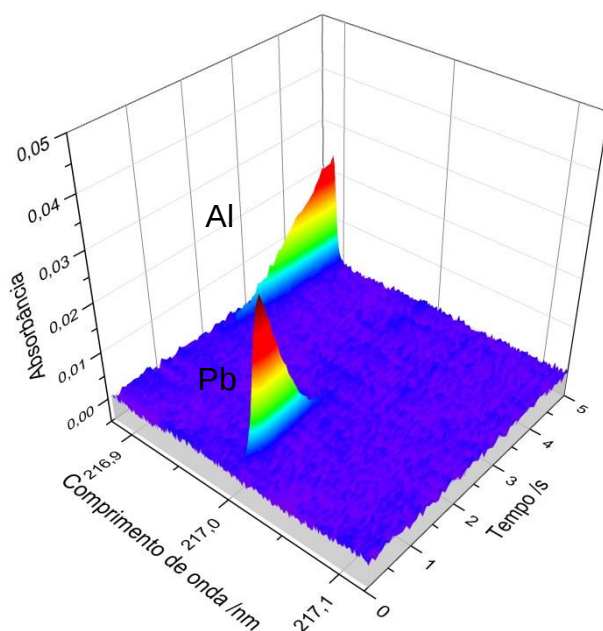
Fonte: Autor

Como observado na Figura 22, as curvas de pirólise nos meios aquoso e sólido apresentaram comportamentos térmicos semelhantes na presença de modificador químico. A solução de Pd+Mg pode ter formado ligações intermetálicas intermediárias com o analito deixando-o mais estável frente a temperaturas maiores, ou seja, até 1400 °C. Esse emprego de temperaturas maiores auxilia na degradação da matriz polimérica liberando o analito para posterior atomização.

Com a temperatura de pirólise otimizada, avaliou-se a temperatura de atomização. Foi observado que os sinais transientes obtidos para amostra sólida em temperaturas de atomização menores que 2000 °C apresentaram intensidade de sinal maior no entanto, com maiores desvios além de perfis largos em comparação com os sinais obtidos em meio aquoso. Foi possível

observar também que para amostra sólida temperaturas maiores que 2200 °C atomizam metais mais refratários como o Al (Figura 23). Mesmo sob essa circunstância, não há interferência no sinal analítico, uma vez que o sinal atômico do Al está defasado temporalmente. Contudo, foi escolhido como temperatura de atomização, 2000 °C, pois os sinais analíticos do Pb para ambos os meios, apresentaram perfis estreitos semelhantes e menores desvios padrão relativo, além de não ter o aparecimento do sinal de Al.

Figura 23: Espectro de absorção atômica em função do tempo para Pb (217,005 nm) com a temperatura de pirólise fixada em 1400 °C e atomização em 2200 °C.



Fonte: Autor

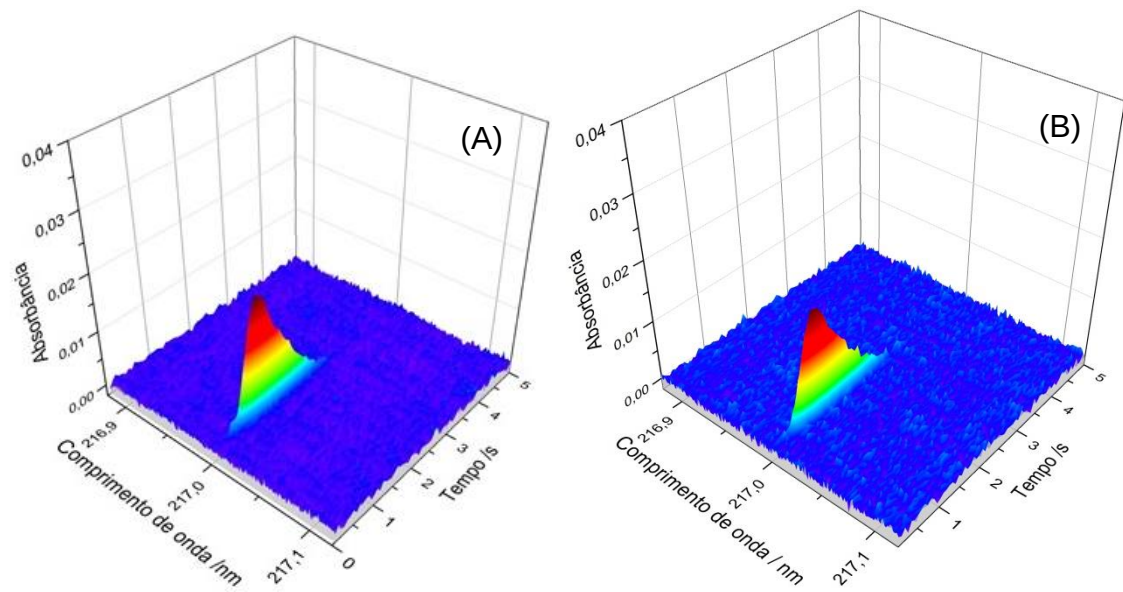
Considerando o comportamento térmico de Pb na solução e matriz, empregando Pd + Mg como modificador químico, o programa de aquecimento proposto para a determinação direta de Pb por SS HR-CS GF AAS está apresentado na Tabela 13. Os sinais transientes do Pb estão apresentados na Figura 24.

Tabela 13: Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb em PET.

Etapa	Temperatura (°C)	Razão de aquecimento (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0 (Ar)
Secagem 2	130	5	10	2,0 (Ar)
Pirólise	600	50	30	2,0 (Ar)
Resfriamento	100	-	20	2,0 (Ar)
Pirólise	1400	100	10	2,0 (Ar)
Auto-zero	1400	0	5	0
Atomização	2000	3000	4	0
Limpeza	2500	500	5	2,0 (Ar)

Fonte: Autor

Figura 24: Espectros de absorção atômica em função do tempo para Pb em (A) 100 pg Pb e (B) 0,6 mg de PET.



Fonte: Autor

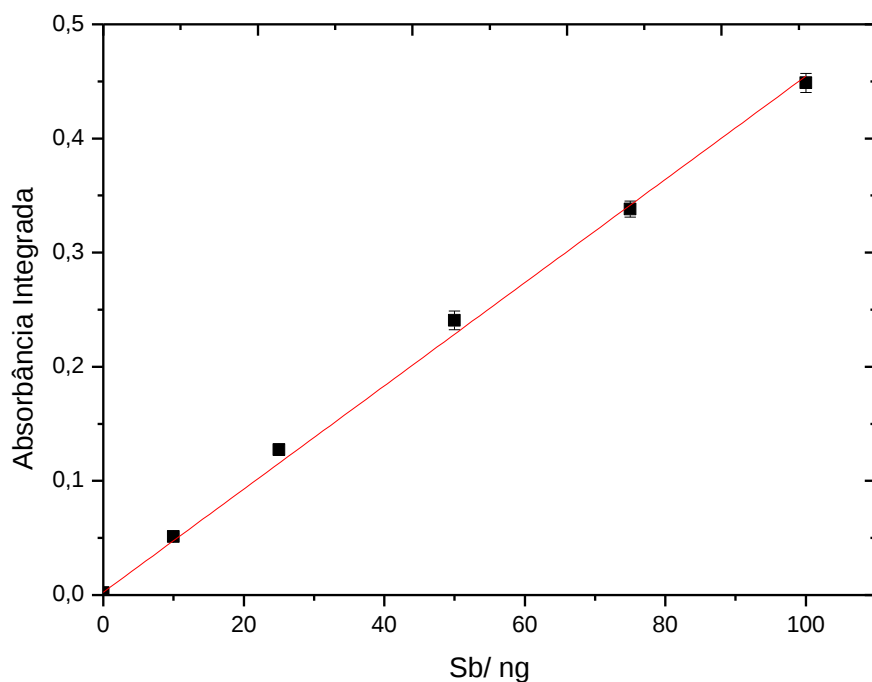
5.3. Calibração

Em análise direta de sólidos, a calibração é uma etapa crítica, pois os padrões de calibração devem apresentar composição química semelhante a da amostra (25). Nesse contexto, os materiais de referências certificados são amplamente empregados. Esse procedimento é feito por meio da pesagem de massas crescentes de um CRM ou de uma massa fixa de vários CRMs contendo concentrações diferentes. Contudo essa estratégia apresenta algumas limitações. Além da dificuldade de encontrar CRMs com composição similar da amostra, alguns CRMs apresentam valores certificados apenas para concentrações superiores às aquelas praticadas pela técnica DSS HR-CS GF AAS, devido a falta de um CRM para PET o emprego de soluções padrão é a alternativa mais simples para calibração. No entanto, essa alternativa requer uma condição de compromisso, no qual a temperatura de pirólise e atomização para a solução e amostra sólida devem ser respeitadas, além de um estudo comparativo das massas característica de ambos os meios.

5.3.1. Avaliação das figuras de mérito de Sb e Pb

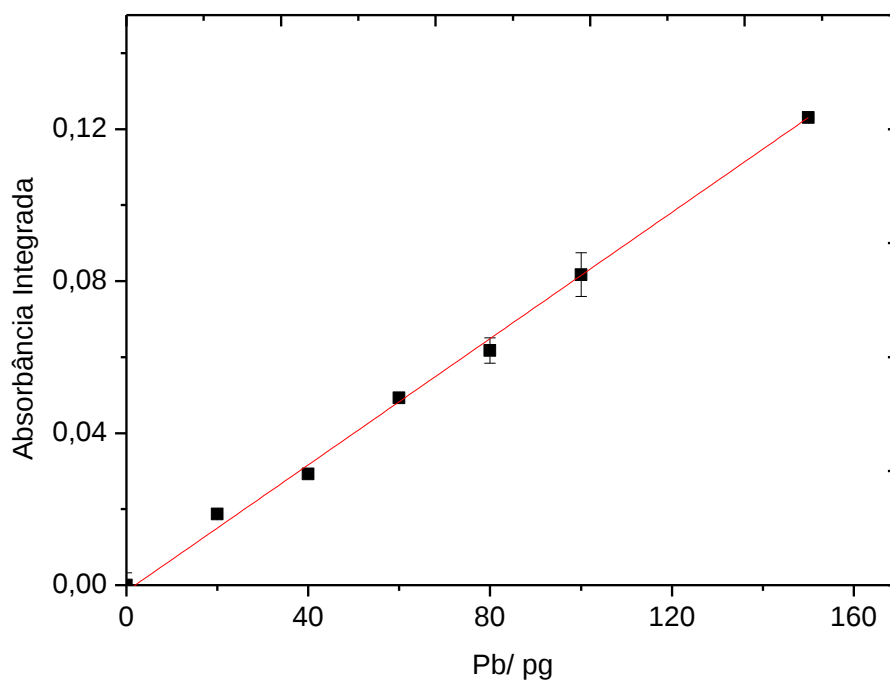
Os parâmetros analíticos como limite de detecção (LOD), sensibilidade, massa característica (m_0) e coeficiente de correlação linear (R), foram obtidas utilizando o programa de aquecimento otimizado para cada analito. As condições de análise foram ajustadas de modo a permitir a calibração em meio aquoso e amostragem direta de PET. As figuras de mérito foram calculadas por meio das respectivas curvas analíticas (Figuras 25 e 26). O LOD foi calculado empregando o conceito de “massa zero”, que é feito utilizando apenas a plataforma de grafite com o modificador químico, o que corresponde ao branco analítico (44).

Figura 25: Curva analítica para Sb (212,739 nm) empregando padrões aquosos.



Fonte: Autor

Figura 26: Curva analítica para Pb (217,005 nm) empregando padrões aquosos.



Fonte: Autor

A curva analítica para Sb variou de 0 a 100 ng. A massa característica para a curva foi de 1,0 ng, o coeficiente de correlação linear foi tipicamente 0,9997, o limite de detecção foi 0,6 ng e o RSD foi de 2,8 %.

Observando a Figura 26 nota-se que existe uma correlação linear da absorbância com a massa de Pb introduzida variando de 0 a 160 pg. A massa característica foi de 5,2 pg, o coeficiente de correlação linear foi 0,9998 o limite de detecção e o RSD foram de 4,9 pg e 4%, respectivamente.

As massas características em meio aquoso e na amostra foram semelhantes para ambos os analitos mostrando que se pode utilizar calibração aquosa (Tabela 14).

Tabela 14: Massas características dos analitos em meio aquoso e sólido.

Elemento	Solução	Sólido
Sb	1,0 ng	1,0 ng
Pb	5,2 pg	5,0 pg

5.4. Massa mínima e fator de homogeneidade

Além da calibração, outros pontos críticos associados com microanálise ou análise de microquantidade de sólidos são a representatividade e a homogeneidade da amostra. Como as massas de amostra comumente empregadas são relativamente pequenas (0,01 - 1,0 mg), o analito pode não estar homogeneamente distribuído no material, o que compromete a precisão e exatidão analítica.

Devido a ausência de um material certificado, para o estudo de massa mínima, as concentrações de Sb e Pb obtidas por HR-CS FAAS e ICP-MS respectivamente, foram tomadas como referência. A homogeneidade foi obtida por meio do cálculo do fator de homogeneidade H_e em cada intervalo de massa estudado. Nesse contexto, o estudo de homogeneidade e da massa mínima foi feita para Sb e Pb na amostra de PET verde.

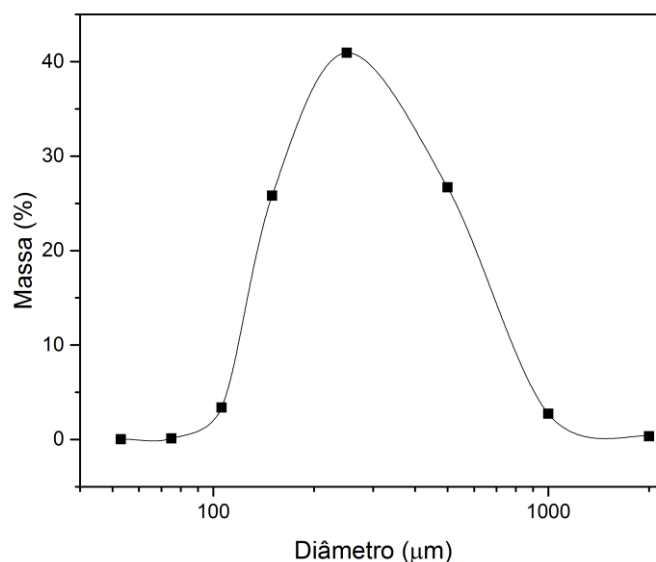
5.4.1. Avaliação da homogeneidade para Sb e Pb

Nas determinações elementares por SS HR CS GF AAS, os procedimentos usuais de preparo de amostras são dispensáveis, no entanto, não pode ser descartada a etapa de preparo de amostra. Materiais de alta dureza como o PET, necessita ser moído, a fim de se obter uma melhor homogeneidade dos elementos presentes.

A moagem criogênica é um importante procedimento para o preparo da amostra, pois ela é responsável pela homogeneização do material. Essa etapa é indispensável quando a massa da amostra a ser analisada é muito pequena.

A Figura 27 ilustra, a distribuição do tamanho de partícula para amostra de PET verde, que foi feito com auxílio de uma peneira e um tamisador. Os resultados da determinação do tamanho de partícula indicam que a maior parte do matéria está retida na peneira de 250 μm e que diâmetros menores que 53 μm não houve variação expressiva de massa.

Figura 27: Distribuição do tamanho de partícula em PET verde.

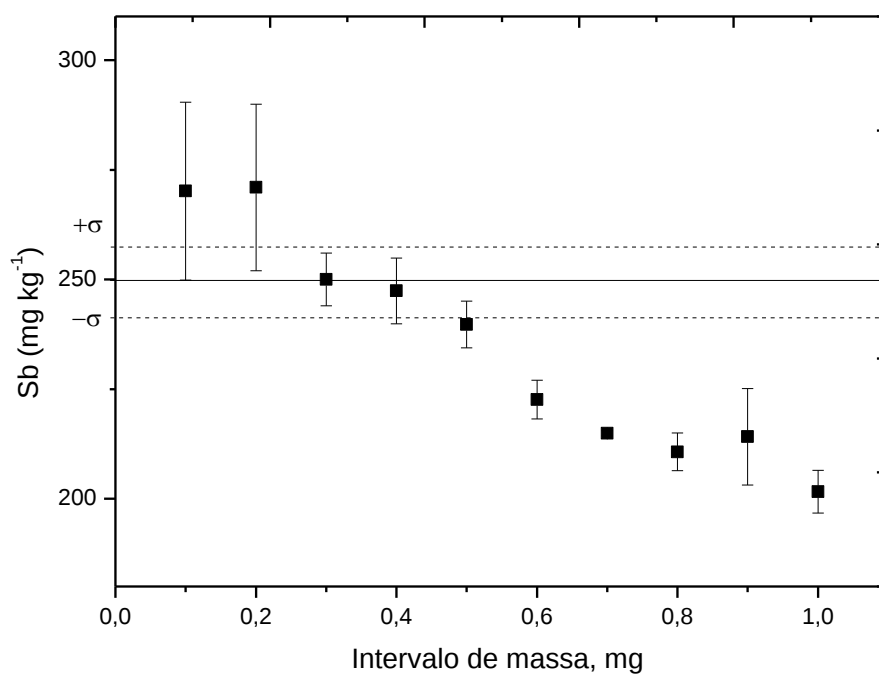


Fonte: Autor

A influência da massa mínima na determinação de Sb e Pb está ilustrada nas Figuras 28 e 29, respectivamente. A linha cheia horizontal representa a concentração de referência, que foi determinada por F AAS (Sb) e ICP-MS (Pb), após digestão ácida da amostra. O desvio padrão (σ) da média

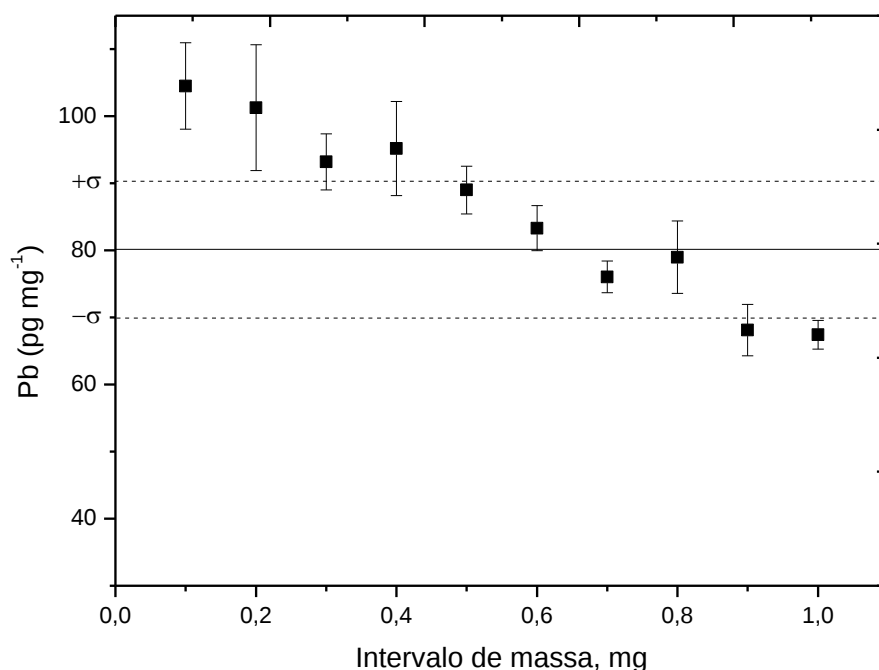
obtida pela técnica comparativa está representado pelas linhas tracejadas horizontais.

Figura 278: Influência da massa mínima na determinação de Sb. As linhas horizontais contínuas e tracejadas correspondem a concentração média de Sb e ao desvio padrão (1σ), respectivamente.



Fonte: Autor

Figura 289: Influência da massa mínima na determinação de Pb. As linhas horizontais contínuas e tracejadas correspondem a concentração média de Pb e ao desvio padrão (1σ), respectivamente.



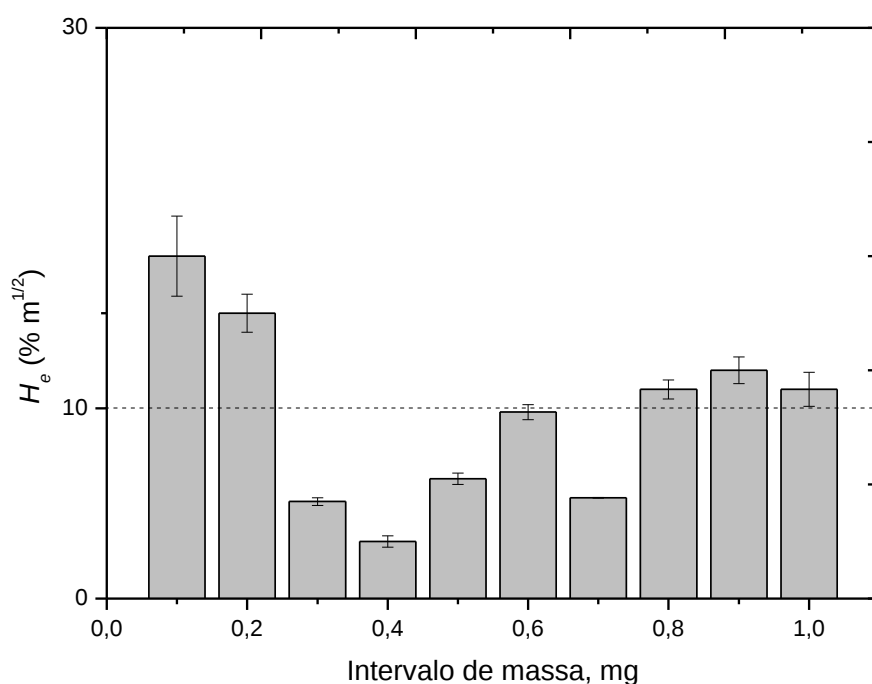
Fonte: Autor

Nota-se na Figura 28 que massas de PET pesadas entre 0,2 e 0,4 mg apresentaram resultados precisos e exatos. Para massas menores que 0,2 mg, a relação sinal/ruído é desfavorável pois a linha de base é somada ao sinal analítico isso faz aumentar o desvio da medida gerando incerteza na concentração do Sb. Para massas $> 0,6$ mg, os resultados não foram exatos provavelmente devido a dificuldade de atomização frente a grande quantidade de matriz. A matriz também pode ter contribuído com uma maior população de átomos ou espécies moleculares, o que favorece processos de recombinação na fase gasosa ou aumento na probabilidade de colisões, diminuindo a intensidade do sinal. A análise da influência da massa de PET na determinação de Pb apresentou resultados mais precisos e exatos para massas entre 0,5 e 0,8 mg. Massas menores que 0,5 mg apresentaram valores sobrestimados, com alto desvio padrão relativo, já para intervalos de massas maiores que 0,8 mg apesar de serem mais precisos, não foram exatos, provavelmente devido a oclusão do analito na etapa de atomização (Figura 29).

Associado ao estudo de massa mínima, calculou-se o fator de homogeneidade (H_e) para ambos os analitos utilizando a equação proposta por Kurfürst ($H_e = S_H \times m^{1/2}$); o erro de amostragem relativo (S_H) de uma determinada massa de amostra m (em mg) foi estimado diretamente a partir dos valores de RSD das medidas (25,34).

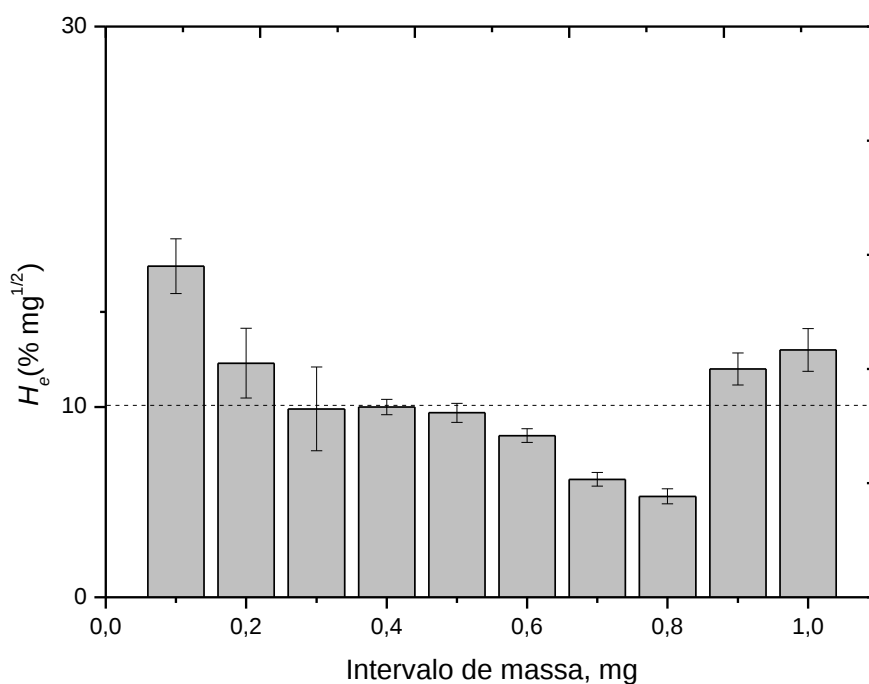
Para um material ser considerado homogêneo, o fator H_e precisa ser < 10 (25). Os resultados de homogeneidade para Sb e Pb estão nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Figura 3029: Homogeneidade do Sb obtido na amostra de PET verde ($n=3$).



Fonte: Autor

Figura 301: Homogeneidade do Pb obtido na amostra de PET verde(n=3).



Fonte: Autor

Com base nas Figuras 30 e 31, observa-se que os altos valores de RSD indicam pouca homogeneidade da amostra para massas < 0,2 mg para Sb e < 0,4 mg para Pb. Já para massas > 0,7 para Sb e > 0,8 para Pb, como os resultados obtidos da concentração foram subestimados os valores de homogeneidade não foram satisfatório uma vez que $H_e > 10$.

Contudo, para a determinação de Sb e Pb na amostra de PET, deve-se utilizar intervalos de massa entre 0,3 e 0,4 mg para Sb e 0,5 e 0,8 mg para Pb.

5.5. Determinação de Sb e Pb nas amostras de PET por SS HR-CS GF AAS

O método desenvolvido por SS HR-CS GF AAS foi aplicado na análise de embalagens PET pesando-se massas entre 0,3 - 0,4 mg para Sb, e 0,5 - 0,8 mg para Pb. Para fins comparativos, as amostras foram digeridas em forno micro-ondas e os analitos determinados por HR-CS FAAS (Sb) e por GF AAS e ICP-MS (Pb). Os resultados obtidos estão disponíveis na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados comparativos da determinação ($n=3$) de Sb e Pb em embalagens PET.

Amostra	Sb		Pb		
	SS HR-CS GF AAS	HR CS F AAS	SS HR-CS GF AAS	GF AAS	ICP - MS
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	pg mg ⁻¹	µg g ⁻¹	pg mg ⁻¹
PET Verde	263,1 ± 15,8	250,1 ± 8,8	81,8 ± 7,3	<LOD*	80,9 ± 9,1
PET Azul	199,4 ± 12,0	211 ± 10,4	26,5 ± 2,6	<LOD*	24,62 ± 5,3
PET Vermelho	192,6 ± 9,0	176,7 ± 11,4	50,9 ± 3,2	<LOD*	53,76 ± 4,3
PET Incolor	237,1 ± 6,8	214,5 ± 5,1	44,0 ± 4,5	<LOD*	42,25 ± 3,2

*LOD = 0,3 µg g⁻¹

Fonte: Autor

As concentrações de Sb obtidas pelas duas técnicas apresentaram concordância ao nível de significância de 95% de acordo com o teste-*t* pareado exceto para uma amostra (PET incolor). As concentrações de Pb nos digeridos ficaram abaixo do limite de detecção da técnica GF AAS ($0,3 \mu\text{g g}^{-1}$).

Conforme verificado na Tabela 15, as embalagens PET analisadas apresentaram concentração total de Sb até $263,1 \text{ mg kg}^{-1}$; e de Pb, até $81,8 \text{ pg mg}^{-1}$. Embora haja legislação específica apenas para migração e não para a concentração total desses elementos nas embalagens de PET é interessante o desenvolvimento de métodos que determine o teor total desses metais potencialmente tóxicos. A Resolução nº 52, 26 de Novembro de 2010 da ANVISA, estabelece limites máximos de migração específica para o Sb e Pb como sendo $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. O teor total encontrado de Sb foi superior ao limite máximo, já o Pb o teor total foi inferior ao limite máximo estabelecido pela legislação, tornando desnecessário testes de migração para este analito.

A fim de avaliar a robustez do método proposto, foram analisadas outras amostras de embalagens plásticas como o Poliestireno (PS) e o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e foram nomeados da seguinte forma: PS 1, PS 2, PEAD 1, PEAD, 2 e PEAD 3. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16

Tabela 16: Resultados comparativos da determinação ($n=3$) de Sb e Pb em embalagens de PS 1, PS 2, PEAD 1, PEAD, 2 e PEAD 3.

Amostra	Sb		Pb		
	SS HR-CSGF AAS	HR CS F AAS	SS HR-CS GF AAS	GF AAS	ICP - MS
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	pg mg ⁻¹	µg g ⁻¹	pg mg ⁻¹
PS 1	2,1 ± 0,2	<LOD**	792,5 ± 51	<LOD***	776,2 ± 20
PS 2	<LOD*	<LOD**	24,2 ± 5,4	<LOD***	23,8 ± 5,7
PEAD 1	2,8 ± 0,3	<LOD**	15,2 ± 3,9	<LOD***	17,2 ± 3,5
PEAD 2	<LOD*	<LOD**	734,6 ± 19,7	<LOD***	730,5 ± 15
PEAD 3	<LOD*	<LOD**	16,46 ± 7,2	<LOD***	15,3 ± 3,8
*LOD = 0,6 mg kg ⁻¹		**LOD = 27,3 mg kg ⁻¹	***LOD = 0,3 µg g ⁻¹		

Fonte: Autor

Empregando o método proposto, as concentrações de Sb nas amostras variaram de 2,1 a 2,8mg kg⁻¹, sendo que as amostras de PS 2, PEAD 2 e PEAD 3 apresentaram concentração abaixo do limite de detecção para ambas as técnicas. Observa-se que devido as baixas concentrações obtidas para o Sb, pode-se concluir que esse elemento não está presente na etapa de síntese dessas embalagens.

As concentrações de Pb pelo método proposto variaram de 15,2 e 792,5 pg.mg⁻¹. Em virtude da baixa concentração do analito nas amostras, não foi possível utilizar GF AAS como técnica comparativa. Entretanto, os resultados foram concordantes ao nível de 95%(*test t*) com os obtidos por análise em ICP-MS.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As embalagens selecionadas apresentaram relativa dificuldade para serem decompostas pelos métodos de preparo de amostras usuais. Nesse contexto, o emprego da análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução em forno de grafite mostrou-se satisfatória para a determinação de elementos em altas e baixas concentrações em diferentes embalagens plásticas. Apresenta-se ainda como uma alternativa rápida, simples e que contribui substancialmente com os princípios “química verde” (23) devido a pouca quantidade de resíduos produzidos.

Através de um programa de aquecimento bem otimizado e empregando a solução de Pd e Mg como modificador químico, foi possível determinar Sb e Pb empregando calibração com soluções aquosas.

Por fim, os métodos desenvolvidos apresentaram resultados precisos e exatos quando comparados a procedimentos convencionais, como digestão ácida e que são empregados rotineiramente em laboratório de análise. A amostragem direta de sólido para analitos em alta concentração apresentou sensibilidade comparável a HR-CS F AAS, contudo para analitos em baixa concentração a técnica apresentou sensibilidade superior a LS GF AAS e comparável a ICP-MS, porém sem a necessidade da digestão ácida da amostra.

Referências

- 1 RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R. A. Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 9, p. 2197-2214, 1986.
- 2 KROSCWITZ, J. I. (Ed.) **Consice encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: Wiley, 1990.
- 3 SHIMAMOTO, G. G. et al. Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-x e avaliação quimiométrica para verificar a presença de PET reciclado através do teor de ferro. **Química Nova**, v. 34, p. 1389-1393, 2011.
- 4 ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M de. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 121-132, 2009.
- 5 BIROS, S. M. et al. Antimony ethylene glycolate and catecholate compounds: structural characterization of polyesterification catalysts. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 15, p. 4051-4057, 2002.
- 6 KATAMANI, H.; KONAGAYA, S.; NAKAMURA, Y. Effect of phosphoric acid on the polycondensation of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate catalyzed by Sb(III) compounds. **Polymer Journal**, v. 12, n. 2, p. 125-139, 1979.
- 7 DUH, B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, v. 43, p. 3147-3154, 2002.
- 8 BACH, C. et al. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. **Water Research**, v. 46, p. 571-583, 2011.
- 9 MacDONALD, W. A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, v. 51, p. 923-930, 2002.
- 10 HEMMERLIN, H.; MERMET, J. M. Determination of elements in polymer by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 579-589, 1995.
- 11 RABELLO, M. **Aditivacão de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. v.1.

- 12 WAHEED, S. et al. Hazardous and other element characterization of new and used domestic plastic food containers using INAA and AAS. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 292, p. 937-945, 2011.
- 13 CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.
- 14 RUNGCHANG, S. et al. Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 2, p. 322-329, 2012.
- 15 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 105, de 19 de maio de 1999. Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, maio 1999. Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/96d114004d8b6a7baa2debc116238c3b/ALIMENTOS+RESOLU%C3%87%C3%83O+N%C2%BA+105%2C+DE+19+DE+MAIO+DE+1999.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 10 dez. 2013.
- 16 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 52, de Novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nov. 2010. Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/cdc282004d8b6ee0aa87ebc116238c3b/ALIMENTOS+RESOLU%C3%87%C3%83O+RDC+N%C2%BA+52%2C+DE+26+DE+NOVEMBRO+DE+2010+-+Corantes.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 10 dez. 2013.
- 17 COOPER, R. G.; HARRISON, A. P. The exposure to and health effects of antimony. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 13, n. 1, p. 3-10, 2009.
- 18 BOBROWSKA-GRZEIK, E.; JAKÓBIK-KOLON, A. Leaching of cadmium and lead from dried fruits and teas to infusions and decoctions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 326-331, 2008.
- 19 GUNDUNZ, S.; AKMAN, S. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 65, p. 34-37, 2012.
- 20 HANSEN, H. R.; PERGANTIS, S. A. Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 731-733, 2006.
- 21 PEREIRA, J. S. F. et al. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1849-1857, 2011.

- 22 WELZ, B. et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 718, p. 2085-2095, 2007.
- 23 LENARDÃO, E. J. et al. Green chemistry – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- 24 KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostra**: fundamentos sobre preparo de amostra orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 2. ed. Piracicaba, 2008.
- 25 KURFÜST, U. **Solid sample analysis**. Berlin: Springer, 1998, v.1.
- 26 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: VHC, 1999.
- 27 WELZ, B. et al. **High resolution continuum source AAS**: the better way to do atomic absorption spectrometry. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. v.1.
- 28 BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n. 18, p. 58-66, 2005.
- 29 BECKER-ROSS, U.; FLOREK, S. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, p. 145-147, 1995.
- 30 SCHUETZ, M. et al. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 1895-1912, 2000.
- 31 L'VOV, B. The analytical use atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta**, v. 17, n. 1, p. 761-770, 1961.
- 32 WELZ, B. Atomic absorption spectrometry - pregnant again after 45 years. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, p. 2081-2094, 1999.
- 33 MASSMAN, H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphittüvette. **Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy**, v. 23, p. 215-226, 1968.
- 34 NOMURA, C. S.; SILVA, S. C da.; VITORIANO, P. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 104-113, 2007.
- 35 BELARRA, M. A. et al. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 828-839, 2002.

36 CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 5, n. 1, p. 52-59, 2003.

37 RESANO, M. et al. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, n. 1, p. 1383-1388, 2000.

38 BELARRA, M. A. et al. Screening of antimony in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 46, p. 1265-1272, 1997.

39 DUARTE, A. T. et al. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 22, p.102-107, 2010.

40 REGO, J. F. et al. Determination of lead in medicinal plants by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct solid sampling. **Talanta**, v. 1000, p. 21-26, 2012.

41 BIACHIN, L. et al. Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 174-182, 2006.

42 VOLYNSKY, A. B. Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, p. 905-921, 2003.

43 L'VOV, B. Mechanism of action of a palladium modifier. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 1659-1668, 2000.

44 VERREPT, P.; DAMS, R.; KURFURST, U. Electrothermal vaporization inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry for the analysis of solid samples - contribution to instrumentation and methodology. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 346, p. 1035-1041, 1993.