

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS
POLIMÉRICOS UTILIZANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE**

Álvaro Tavares Duarte
Mestrando

Orientadora: Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale

Porto Alegre, Julho de 2010.

**MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ÁLVARO TAVARES DUARTE

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS
POLIMÉRICOS UTILIZANDO AMOSTRAGEM SÓLIDA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora

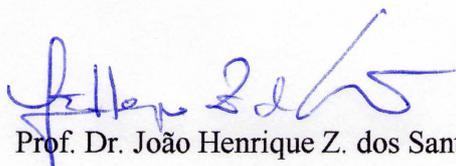
Porto Alegre, Julho de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2008 e julho de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

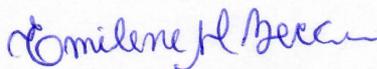
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Anderson Schwingel. Ribeiro



Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos



Profa. Dra. Emilene Becker



Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale
Orientadora



Alvaro Tavares Duarte

DEDICATÓRIA

A minha mãe.

SINCEROS AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois se não fosse da vontade Dele eu não teria chegado até o presente momento.

À minha mãe, por todo o carinho, companheirismo e incentivo demonstrado em toda a minha vida.

À professora Maria Goreti, pela orientação, incentivo, confiança e paciência demonstrados ao longo destes dois anos.

À doutoranda Morgana Dessuy, por toda sua amizade, paciência e ajuda prestada desde meu primeiro dia no laboratório.

Aos meus colegas de laboratório por todo o apoio e momentos de descontração vividos ao longo destes dois anos.

A todos os meus amigos, por todo seu incentivo.

Aos professores e ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS, pela oportunidade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida através do Edital MCT/CNPq 27/2007 Mestrado, número 562962/2008-5.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro concedido através do Edital MCT/CNPq 15/2007 Universal, número 470367/2007-5.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho.

Muito Obrigado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO

1. TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1.1 Colloquium of Analytical Atomic Spectroscopy (CANAS 2009),

Título: **Investigation of the Presence of Lead in Waste Electrical and Electronic Equipment using Direct Solid Sampling GF AAS.**

Sessão: Pôster

Local Freiberg - Alemanha

1.2. Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications (IMA 2009)

Título: **Cadmium Determination in Polymers of Waste Electrical and Electronic Equipment by Direct Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.**

Sessão: Pôster

Local: Atenas - Grécia

1.3. 15º Encontro Nacional de Química Analítica

Título: **Determinação de cádmio em polímeros de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos por SS - GF AAS.**

Sessão: Oral

Local: Salvador - Brasil

2. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

2.1. Determination of Cadmium and Lead in Plastic Material from Waste Electronic Equipment Using Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Autoria: Álvaro T. Duarte, Morgana B. Dessuy, Marcia M. Silva, Maria Goreti R. Vale, Bernhard Welz

Microchemical Journal, Volume 96, Issue 1, September 2010, Pages 102-107

2.2. Slurry Sampling: An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical Techniques.

Autoria: Sergio Luis C. Ferreira, Manuel Miro, Erik G P. da Silva, Geraldo D. Matos, Pedro S. dos Reis, Geovani C. Brandao, Walter N. dos Santos, Alvaro T. Duarte, Maria Goreti R. Vale, Rennan G. O. Araujo

Applied Spectroscopy Reviews, Volume,45, 2010, Pages 44 - 62

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM POLÍMEROS	4
3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS).....	6
4. OBJETIVOS	8
5. EXPERIMENTAL	9
5.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	9
5.2. REAGENTES E SOLUÇÕES	10
5.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS	11
5.4. PREPARO DE AMOSTRA	11
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
6.1. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO	12
6.2. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO	17
6.3. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO.....	21
6.4. PARÂMETROS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS.....	24
6.5. ANÁLISES DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS	27
7. CONCLUSÕES.....	30
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	32
9. REFERÊNCIAS	33
ANEXOS	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Curvas de pirólise para cádmio, com e sem a presença de modificador químico.....	13
Figura 2: Sinais de absorvância para cádmio e fundo no CRM EC681K na presença de modificador químico utilizando uma temperatura de atomização de 1600 °C.	14
Figura 3: Curvas de atomização para cádmio em presença de modificador químico ...	15
Figura 4: Sinais de absorvância para cádmio e fundo para CRM EC681K e soluções aquosas de cádmio, ambos em presença de modificador químico.	16
Figura 5: Otimização da massa de modificador químico para estabilização térmica de cádmio.	17
Figura 6: Curvas de pirólise para chumbo, com e sem a presença de modificador químico.....	18
Figura 7: Curvas de atomização para chumbo, com e sem a presença de modificador químico.....	19
Figura 8: Sinais de absorvância para chumbo e fundo para CRM EC681K utilizando ou não modificador químico.....	20
Figura 9: Otimização da massa de modificador químico para estabilização térmica de chumbo.	21
Figura 10: Curvas de pirólise para cromo.	22
Figura 11: Sinais de absorvância para cromo e fundo para o CRM EC681K.....	23
Figura 12: Curvas de atomização para cromo.....	23

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros.	10
Tabela II: Parâmetros de méritos para determinação de cádmio em amostras de polímeros.	25
Tabela III: Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de polímeros.	26
Tabela IV: Parâmetros de mérito para determinação de cromo em amostras de polímeros.	26
Tabela V: Determinação de cádmio, chumbo e cromo em materiais de referência certificados (CRM) de polietileno de baixa densidade utilizando SS – GF AAS e calibração versus padrões aquosos (n = 5).	27
Tabela VI: Resultados encontrados para determinação de cádmio em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).	28
Tabela VII: Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).	28
Tabela VIII: Resultados encontrados para determinação de cromo em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).	29

LISTA DE ABREVIATURAS

CRM	Material de referência certificado (do inglês: Certificate reference material)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: Flame atomic absorption spectrometry)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively coupled plasma – mass spectrometry)
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)
LA-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (do inglês: Laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry)
PBBs	Bifenilas polibromadas (do inglês: polybrominated biphenyls)
PBDEs	Éteres difenilpolibromados (do inglês: polybrominated diphenyl ethers)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RoHS	Restrição de Substâncias Nocivas (do inglês: Restriction of Hazardous Substances)
SS-GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem sólida (do inglês: Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)
STPF	Forno com plataforma e temperatura estabilizada (do inglês: Stabilized temperature platform furnace)
WEEE	Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (do inglês: Waste Electrical Electronic Equipment)
XRFS	Espectrometria de fluorescência de raios X (do inglês: X-ray fluorescence spectrometry)

RESUMO

A União Européia ao adotar as diretivas: 2002/96/EC – WEEE e a 2002/95/EC – RoHS de modo a minimizar os resíduos equipamentos eletroeletrônicos (WEEE – do inglês: Waste Electrical Electronic Equipment) e restringir as substâncias nocivas (RoHS – do inglês: Restriction of Hazardous Substances) vem causando um grande impacto na rotina de controle de substâncias perigosas, incluindo metais traço tóxicos, como chumbo, cádmio e cromo, em todos os materiais que são utilizados nesses equipamentos. Os componentes plásticos são os principais constituintes dos equipamentos eletrônicos e uma potencial fonte de metais traço tóxicos que são adicionados como estabilizantes, corantes e catalisadores. Como esses materiais plásticos são desenvolvidos de modo a serem resistentes a ataques químicos, eles são normalmente difíceis de serem dissolvidos. Sob esta motivação, neste trabalho foram desenvolvidos e otimizados métodos para a determinação de cádmio, chumbo e cromo utilizando a técnica de amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Em todos os procedimentos o foco principal foi a redução de tratamento das amostras, bem como o emprego de soluções padrão aquosas a fim de tornar os métodos mais simples e facilmente aplicáveis à rotina. O uso de modificador químico, mistura de paládio e magnésio, foi mandatório para estabilizar cádmio e chumbo. As determinações de cromo foram realizadas sem a adição de modificador químico. Calibração versus padrões aquosos pôde ser utilizada para a determinação dos três analitos. Nas determinações de chumbo e de cromo de modo a ter uma maior faixa linear de concentração usou-se o artifício de trabalhar com ou sem fluxo de gás na etapa de atomização. No caso da determinação de cádmio linhas analíticas (228,8 nm e 326,1 nm) com diferentes sensibilidades foram empregadas para ampliar a faixa linear do método. Os limites de detecção foram: $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$, $22 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $13 \mu\text{g kg}^{-1}$ para cádmio, chumbo e cromo, respectivamente. Materiais de referência certificados foram utilizados para a validação dos métodos, não havendo diferença significativa entre os valores obtidos e os certificados. Oito amostras de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos foram analisadas, estando todas em conformidade com as diretivas WEEE e RoHS.

ABSTRACT

By adopting the directives 2002/96/EC – WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) and 2002/95/EC – RoHS (Restriction of Hazardous Substances) the European Union will cause a great impact on the routine control of hazardous substances, including toxic trace metals, such as lead, cadmium and chromium, in all the materials that are used in this kind of equipment. Plastic components are among the main constituents of electronic equipment and a potential source of toxic trace metals, which are added as stabilizers, catalysts and/or colorant. As these plastic materials are designed to be resistant against chemical attack, they are usually very difficult to bring into solution. Because of that, methods have been developed and optimized in this work for the determination of cadmium, lead and chromium using direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. The primary aspects in all method development have been reduction of sample treatment and the use of aqueous Standards for calibration in order to make methods simple and easily applicable in routine. The use of a mixture of palladium and magnesium as a chemical modifier was found to be mandatory for the determination of cadmium and lead, whereas no modifier was necessary for the determination of chromium. Calibration against aqueous standards could be used for all three analytes. In order to increase the linear working range for the determination of chromium and lead, the determination has been carried out with the internal gas flow turned off and on, respectively, during atomization. In the case of cadmium, the analytical lines at 228.8 nm and 326.1 nm, respectively, with significantly different sensitivities were used for that purpose. The detection limits were $0.7 \mu\text{g kg}^{-1}$, $22 \mu\text{g kg}^{-1}$ and $13 \mu\text{g kg}^{-1}$ for cadmium, lead and chromium, respectively. Certified reference materials were used for validation of the methods, and there was no significant difference between the found and the certified values. Eight samples of residues of electronic equipment have been analyzed, and all of them were within the limits of the directives of WEEE and RoHS.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o rápido avanço do setor tecnológico, estimulando a rápida substituição de modelos velhos de equipamentos elétricos eletrônicos por mais avançados ocasiona um ciclo de vida curto e conseqüentemente leva à geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (WEEE do inglês – Waste Electrical Electronic Equipment), tais como TVs, computadores, telefones celulares, etc. Embora alguns destes equipamentos sejam enviados para reciclagem, o volume anual de WEEE gerado aumenta entre 3-5% na Europa [1]; e nos Estados Unidos é estimado que 100 milhões de WEEE, como computadores, monitores e televisores, sejam descartados anualmente [1-3].

Devido às substâncias perigosas em sua constituição, os WEEE podem causar problemas ambientais durante a fase de gerenciamento de resíduos se não forem adequadamente pré-tratados [4, 5]. Muitos países desenvolveram legislações para incentivar a reutilização, reciclagem e outras formas de recuperação de tais resíduos com o objetivo de reduzir o seu descarte [6]. Esses fatos levaram a União Européia a adotar duas diretivas: “2002/96/EC Diretiva de Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (WEEE)” e a “Diretiva 2002/95/EC Restrição de Substâncias Nocivas (do inglês, RoHS – Restriction of Hazardous Substances)”.

A diretiva WEEE, aplicada desde agosto de 2005, disciplina a gestão de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos estabelecendo critérios para a coleta, o tratamento, a reciclagem e a recuperação destes resíduos [7], além de tornar os fabricantes e importadores responsáveis pelo financiamento destas atividades [2].

A diretiva RoHS, aplicada desde julho de 2006, estabelece limites para a utilização de certos compostos tóxicos e perigosos na fabricação de produtos eletroeletrônicos [8, 9]. Essas substâncias são: chumbo, cádmio, cromo hexavalente, mercúrio e dois retardantes de chama, as bifenilas polibromadas (PBBs) e os éteres difenilpolibromados (PBDEs). Segundo essa diretiva a concentração máxima permitida de chumbo, mercúrio, cromo hexavalente, PBBs e PBDES é de 1000 mg Kg⁻¹ e a de cádmio é de 100 mg Kg⁻¹ [10].

A toxicidade das substâncias que devem ser monitoradas é bastante conhecida. O chumbo, que normalmente é utilizado na soldagem de placas de circuitos impressos e de lâmpadas elétricas e fluorescentes, ocasiona sérios danos ao sistema nervoso central e periférico, assim como, no sistema endócrino e circulatório. Já o mercúrio provoca

efeitos crônicos e afeta principalmente o cérebro. O cádmio, que está presente em determinados componentes, como semicondutores e detectores de infravermelho, é bastante tóxico e provoca efeitos irreversíveis à saúde humana. O cromo hexavalente é considerado mutagênico e carcinogênico. Os PBBs e PBDES são, sabidamente, desreguladores endócrinos [11]. Além dessas substâncias citadas na RoHS, muitas outras podem ser encontradas em produtos eletroeletrônicos e que também tem efeitos danosos a saúde. Entre elas vale citar elementos como antimônio que tem uma crescente aplicação na indústria eletrônica como semicondutor e retardador de chama e o arsênio, que está presente no nafta, matéria prima dos plásticos [12].

A diretiva RoHS claramente tem implicações significativas para a indústria de plásticos, visto que as substâncias restritas por essa diretiva podem ser encontradas em um grande número de aplicações que utilizam material polimérico [10]. Com o objetivo de cumprir exigências como estabilidade mecânica e baixa inflamabilidade, plásticos de equipamentos eletroeletrônicos contêm diferentes aditivos orgânicos e inorgânicos, tais como pigmentos, retardantes de chama, estabilizadores, entre outros [13]. Desta forma, os fabricantes deverão averiguar a conformidade das matérias primas e componentes através de determinações exatas e precisas de metais pesados em todos os estágios do processo de produção [10]. Da mesma forma, a cadeia de suprimentos deverá ser monitorada para garantir que as substâncias restringidas estejam dentro dos limites estabelecidos. A não-conformidade dos produtos impedirá sua entrada na União Européia [10].

A legislação abrange praticamente todos os equipamentos elétricos e eletrônicos incluindo equipamentos eletrônicos de consumo, eletrodomésticos de pequeno e grande porte, equipamentos de tecnologia de informação, como computadores, telefones, lâmpadas fluorescentes, etc. Essas diretivas não incluem pilhas e baterias, equipamentos médicos, produtos militares, instrumentos de vigilância e controle, os quais possuem legislação própria [14].

Um dos materiais mais utilizados na indústria eletrônica é o plástico. Um computador, por exemplo, é composto de 40% de plásticos, 37% de metais, 5% de dispositivos eletrônicos, 1% de borracha e 17% de outros produtos [11]. Plásticos são polímeros que, cada vez mais, têm aplicações em diversos setores, como construção civil, indústria automotiva e produção de eletroeletrônicos [15].

Outro aspecto a considerar é que estas diretrizes européias exigem a criação de novas redes de logística para coletar todos os resíduos e, mais recentemente, já se começa a

questionar que, sob certas circunstâncias, o impacto ambiental dessas redes pode ser ainda maior do que o impacto da não cobrança. Em um trabalho recente, Barba-Gutiérrez *et. al.* [16] monitorando máquinas de lavar roupas, aparelhos de TV, geladeiras e computadores pessoais e aplicando a metodologia de “Avaliação do Ciclo de Vida” (*Life Cycle Assessment*) que considera a fase final de vida útil do produto e o quanto a coleção pode ser prejudicial demonstraram que, dependendo da distância percorrida para pegar os eletrodomésticos, a reciclagem nem sempre é a favor do meio ambiente como se esperava, especialmente quando se trata do impacto dos combustíveis fósseis ou espécies inorgânicas inaláveis.

Mais recentemente, um estudo do destino ambiental e dos efeitos das substâncias perigosas liberadas durante a reciclagem de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE) foi apresentado [17]. Nessa revisão são apresentados e discutidos os dados encontrados na literatura sobre as concentrações de chumbo, éteres difenílicos polibromados (PBDEs), bifenilas dioxinas e furanos, bem como as dioxinas e os furanos polibromados (PCDD / Fs e PBDD / F) em vários locais na China e Índia, dois países onde a reciclagem informal de WEEE desempenha um papel econômico bastante importante. A análise destaca níveis muito elevados de chumbo, PBDEs, PCDD / Fs e PBDD / Fs no ar, nas cinzas, poeira, solo, água e em sedimentos nas áreas de reciclagem de WEEE, nos dois países. Os níveis de concentração encontrados, muitas vezes, excedem por várias ordens de grandeza os valores de referência e os de poluição observada em outras áreas industriais e urbanas. Estas observações sugerem uma ameaça grave para a saúde ambiental e humana, que é apoiada por outros estudos que analisaram o impacto da concentração destes compostos nos seres humanos e outros organismos. O risco para a população do tratamento dos WEEE e ao meio ambiente aumenta com a falta de segurança e saúde e orientações técnicas de reciclagem inadequada, tais como despejo, desmontagem, retalhamento inadequado, queima e lixiviação ácida. Embora os dados apresentados sejam alarmantes, os autores afirmam que a situação poderia ser melhorada de forma relativamente rápida com a aplicação de técnicas de reciclagem mais eficiente e pelo desenvolvimento e aplicação da legislação relacionada com WEEE a nível nacional, incluindo a prevenção das exportações de WEEE não regulamentada dos países industrializados.

Enfim, esses dois artigos [16, 17] acenam que as diretivas são apenas o início de uma ponta de iceberg em que toda a sociedade, falando em âmbito mundial, deve estar alerta. Enquanto isto no Brasil está em tramite, há 19 anos, no senado a Política

Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que estabelece que os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes terão de investir para colocar no mercado artigos recicláveis e que gerem a menor quantidade possível de resíduos sólidos, além de implementar um processo de logística reversa, ou seja, um sistema que propicie o recolhimento desses materiais, sua desmontagem, reciclagem e destinação ambientalmente correta [18], e nada de concreto foi ainda estabelecido.

Neste momento são necessários estudos e pesquisas a fim de se diagnosticar a situação da geração e disposição de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no país, para que se possam delinear ações no sentido de sua adequada gestão.

2. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM POLÍMEROS

Em se tratando de análises químicas de modo a colaborar na certificação de conformidade às diretivas RoHS e WEEE a literatura científica é mais pródiga no que concerne a determinação dos retardantes de chamas [19-21];

Para a determinação de metais em polímeros diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas, tais como, espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) [13, 22, 23], espectrometria de absorção atômica (AAS) [13, 22-26], espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP AES) [13] e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [22, 25, 27].

A técnica XRFS oferece a possibilidade de análise direta de materiais sólidos sem tratamento prévio da amostra, mas esta vantagem é limitada pela necessidade de materiais de referência certificados disponíveis para calibração, o que a torna uma técnica de alto custo [28]. Técnicas como ICP OES e ICP MS geralmente requerem amostras líquidas ou dissolvidas, assim, as amostras necessitam ser digeridas. Este processo pode consumir muito tempo e adicionar erros sistemáticos a análise devido à incompleta extração do analito [28, 29] e comprometer também os limites de detecção. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é uma boa alternativa para a determinação de elementos traço, por ser uma das técnicas mais sensíveis com limites de detecção na faixa de $\mu\text{g Kg}^{-1}$ a ng Kg^{-1} e ser extremamente tolerante com matrizes complexas [30] e será discutida no próximo item.

Uma revisão mais extensa sobre a determinação dos constituintes inorgânicos em materiais poliméricos, usando técnicas de espectrometria atômica (absorção e

emissão) e técnicas de amostragem sólida e digestão foi realizada por Cadore *et. al.* [15].

A seguir são apresentados alguns artigos referentes a determinação de elementos traço em matrizes poliméricas.

Ernst *et. al.* [13] determinaram cádmio, chumbo e antimônio em WEEE por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), ICP OES e XRFS. Para FAAS e ICP-OES as amostras foram digeridas pelo método de Kjeldahl (utilizando $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) e por digestão assistida por radiação de microondas (utilizando $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$). Os melhores limites de detecção encontrados para cádmio e chumbo (2 e $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$) foram obtidos por FAAS e antimônio ($7,9 \mu\text{g g}^{-1}$) por XRFS.

Através das técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem sólida (SS-GF AAS) e XRFS Schrijver *et. al.* [23] determinaram prata em amostras de polímeros, realizando um estudo comparativo. A técnica de SS-GF AAS mostrou, neste caso, ser mais rápida e permitir uma acurada determinação de prata em polímeros utilizando calibração versus padrões aquosos.

Manganês, silício e alumínio foram determinados em amostras de polímeros por Schrijver *et. al.*[25] utilizando as técnicas SS-GF AAS e ICP-MS. Ambas as técnicas forneceram resultados acurados utilizando calibração versus padrões aquosos. Entretanto, a GF AAS apresentou melhor sensibilidade e um reduzido risco de contaminação. Somente quando do uso de ICP-MS com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) os valores de limite de detecção puderam ser equiparados.

Em estudos realizados por Resano *et. al.* [26] foram realizadas determinações de fósforo, elemento reconhecidamente difícil de ser determinado pela maioria das técnicas analíticas, em dois tipos de polímeros, polietileno e polipropileno, através da técnica de SS-GF AAS. Os resultados encontrados foram considerados satisfatórios considerando a sensibilidade (limite de detecção igual a $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$) e precisão alcançados (7,8% de desvio padrão relativo para a amostra de polietileno e alcançados e 6,7% para polipropileno).

Dobney *et. al.* [31] utilizaram a técnica de LA-ICP-MS para verificar a homogeneidade de aditivos inorgânicos em amostras de polietileno e policarbonato. Para essa técnica foi necessário o uso de padrões sólidos de policarbonatos, cuja quantificação foi feita por XRFS. Sendo a falta de padrões de referência uma limitação da técnica.

Cadore e Matoso [32] desenvolveram um método de digestão com forno de microondas e compararam com os métodos clássicos de preparação de amostra, como calcinação e digestão ácida, para posterior medida por ICP OES de vários contaminantes inorgânicos em acetato de polivinil.

Nnorom e Osbanjo [33] usando digestão ácida (mistura 1:1 de H₂SO₄ e HNO₃) com detecção por GF AAS determinaram chumbo, cádmio, níquel e prata em sessenta amostras de aparelhos celulares, na caixa plástica externa. Os resultados mostraram que aproximadamente 90% dos resultados para os vários elementos foram menores ou iguais a 100 mg Kg⁻¹, um indicativo que não há razão para preocupações caso seja feito um descarte apropriado. No entanto, os autores alertam que na maioria das vezes, em países em desenvolvimento, o descarte se faz com queima a céu aberto e de uma grande quantidade de WEEE, tornando, assim, um grande risco em potencial para o meio ambiente e aos homens.

Resano et. al. [24] compararam o uso de SS-GF AAS usando fonte de linha (convencional) e de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) para a determinação de mercúrio em oito diferentes materiais certificados de polímeros. Neste caso específico ficou bem claro a superioridade / vantagens quando do emprego de uma técnica alta resolução.

3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)

A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) tem sido muito utilizada na determinação de traço e ultra traço nas mais diversas matrizes, desde sua implementação por L'vov em 1959 [34].

A técnica de GF AAS oferece limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza melhores que a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Essa melhor eficiência deve-se ao tempo mais longo de permanência do analito no atomizador e maior percentagem de atomização na amostra introduzida, 100% para GF AAS, enquanto que para FAAS apenas 5% da solução aspirada chega à chama [34].

A introdução do conceito denominado STPF (forno com plataforma e temperatura estabilizada) por Slavin *et. al.* [35] tornou a técnica de GF AAS altamente sensível, versátil e confiável para a determinação de elementos em uma ampla variedade de matrizes. Os pontos básicos do conceito STPF são: o emprego da plataforma de

L'vov, alta velocidade de aquecimento na etapa de atomização, uso da absorvância integrada nas medidas de sinais analíticos, interrupção do fluxo do gás inerte interno durante a etapa de atomização e emprego de modificadores químicos. O uso dessas condições reduz substancialmente interferências de matriz e, na maioria dos casos, torna possível fazer análises por simples calibração com soluções padrão contendo apenas o analito e o modificador, quando o mesmo for requerido [35].

As técnicas de espectrometria de absorção atômica geralmente requerem amostras líquidas ou dissolvidas, assim, as amostras necessitam ser digeridas. Este processo como já comentado é moroso, sujeitos a erros e contaminações e, muitas vezes, comprometem o limite de detecção.

Uma alternativa viável para minimizar e, até mesmo, eliminar os problemas gerados pela etapa de pré-tratamento da amostra é utilizar a técnica de amostragem direta de sólidos, de modo a simplificar o procedimento analítico. A aplicação dessa alternativa reduz o tempo de análise e os prováveis riscos de contaminação, pois envolve uma menor quantidade de reagentes e exposição ao analista. As vantagens do emprego da análise direta de sólidos, em relação aos processos de abertura de amostra podem ser assim resumidas [36]:

1. O risco de contaminação é consideravelmente reduzido, bem como o risco de perda do analito;
2. Como as amostras não são diluídas, a sensibilidade do procedimento analítico aumenta;
3. Os resultados são obtidos rapidamente;
4. Apenas uma pequena quantidade de amostra é necessária;
5. O uso de reagentes corrosivos e perigosos é evitado, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

Nos últimos anos o grupo de pesquisa de Análise Traços do Instituto de Química da UFRGS vem focando as pesquisas em determinações de elementos traço nos diversos tipos de matrizes, carvão, farinha de trigo, chocolate, café, carne fresca, petróleo, vinho etc, sempre buscando métodos rápidos e confiáveis que possam ser aplicados em rotina usando SS-GF AAS [37-45] sempre alcançando resultados satisfatórios.

No presente trabalho foi investigada a possibilidade de usar SS-GF AAS para a determinação de elementos traço em amostras de polímeros.

4. OBJETIVOS

O principal objetivo do presente projeto é o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a determinação acurada, sensível e rotineira de elementos traço, em amostras de materiais poliméricos, visando a possibilidade de colaborar no processo de avaliação de conformidade desses produtos às diretivas 2002/95/EC, sobre a restrição do uso de certas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos (RoHS), e a 2002/96/EC, sobre resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE).

Os objetivos específicos a serem atingidos são:

1. Estudar a possibilidade do emprego de modificadores químicos para a estabilização térmica de elementos como cádmio e chumbo;
2. Investigar a possibilidade do uso de padrões aquosos para a calibração;
3. Otimizar a metodologia via SS-GF AAS e estabelecer parâmetros analíticos;
4. Validar as metodologias desenvolvidas, usando materiais de referência certificados;
5. Após validação dos métodos, os mesmos serão aplicados para determinação de metais em amostras de equipamentos eletroeletrônicos.

5. EXPERIMENTAL

5.1. INSTRUMENTAÇÃO

Os experimentos para cádmio e chumbo foram realizados utilizando um espectrômetro de absorção atômica AAS 5EA (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com um tubo de grafite com aquecimento transversal e lâmpada de deutério como corretor de fundo. Os experimentos para cromo foram realizados utilizando um espectrômetro de absorção atômica Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com um tubo de grafite com aquecimento transversal e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando um campo eletromagnético de 0,8 T. Lâmpadas de cátodo oco (Narva, Berlin, Alemanha) foram utilizadas como fontes de radiação, com corrente de 2,5 mA para cádmio, 6,0 mA para chumbo e 8,0 mA para cromo. As linhas analíticas a 326,1 e 228,8 nm para cádmio, 283,3 nm para chumbo e 357,9 nm para cromo foram utilizadas, todas com uma fenda espectral de 0,8 nm.

Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite recobertos piroliticamente para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303) e plataformas de grafite para amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-152.023). Uma micro-balança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) foi utilizada para pesagem das amostras diretamente nas plataformas. A massa de amostra foi automaticamente transmitida para o computador do instrumento para calcular a absorvância normalizada após cada medida. Uma pinça pré-ajustada, um acessório de amostragem sólida manual SSA 5 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), foi utilizada para inserir as plataformas no atomizador.

O programa de aquecimento do forno de grafite é apresentado na Tabela I. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga com um fluxo de 2,0 L min⁻¹ durante todas as etapas, exceto durante a atomização, quando o fluxo de gás foi interrompido para a determinação de cádmio e cromo. Com o objetivo de reduzir a sensibilidade, na determinação de chumbo, o fluxo de gás argônio foi mantido a uma taxa de 2,0 L min⁻¹ durante a etapa de atomização. A absorvância integrada (área do pico) foi utilizada exclusivamente para avaliação do sinal.

Tabela I: Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rampa (°Cs⁻¹)</i>	<i>Tempo de permanência (s)</i>	<i>Fluxo de Gás (L min⁻¹)</i>
Secagem 1	110	10	20	2
Secagem 2	150	10	20	2
Pirólise	700 ^a , 1000 ^b , 1100 ^c	50 ^a , 300 ^{b,c}	40 ^{a,c} , 30 ^b	2
Atomização	1500 ^a , 2200 ^b , 2500 ^c	FP ^{a,c} , 1000 ^b	6 ^a , 5 ^b , 8 ^c	0 ^a , 2 ^{b,c}
Limpeza	2400 ^{a,b} , 2500 ^c	1000	4 ^{a,c} , 6 ^c	2

^a condições para cádmio; ^b condições para chumbo, ^c condições para cromo

5.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Reagentes de grau analítico foram utilizados em todas as soluções. Água destilada e deionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm, a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), foi utilizada para a preparação das soluções padrão. O ácido nítrico (Merck, Alemanha), utilizado para preparar os padrões de calibração aquosos, foi previamente purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador *sub-boiling* com tubo de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Todos os frascos e vidrarias foram mantidos em banho de ácido nítrico 1,4 mol L⁻¹ por 24 h e enxaguados três vezes com água deionizada antes de serem utilizados.

As soluções estoque de cádmio, chumbo e cromo (1000 mg L⁻¹ em ácido nítrico 0,014 mol L⁻¹) foram preparadas a partir de Cd(NO₃)₂ (Merck, Alemanha), Pb(NO₃)₂ (Merck, Alemanha) e Cr(NO₃)₃ (Specsol, Brasil), respectivamente. As soluções padrão de trabalho foram preparadas por uma série de diluições das soluções estoque.

A mistura da solução de modificador de nitrato de paládio e magnésio foi preparada a partir das soluções estoque: 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ Pd em 15% (v/v) HNO₃ (Merck, Alemanha), 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ Mg em 17% (v/v) HNO₃ (Merck, Alemanha) e Triton X-100 (Union Carbide). A concentração final da solução de modificador foi 0,5 g L⁻¹ Pd + 0,3 g L⁻¹ Mg + 0.05% Triton X-100. O surfactante Triton X-100 é empregado para diminuir a tensão superficial da solução de modificador e conferir um melhor espalhamento desta na amostra sólida.

5.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

As amostras poliméricas de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos utilizadas foram: mouse, recobrimento de fio de mouse, recobrimento de fio preto, teclado, telefone celular, controle remoto, disquete, além de uma amostra de polímero verde (sintetizado a partir de monômeros provenientes de fontes naturais).

Para validação dos métodos foram usados dois materiais de referência certificados (CRM) de polietileno de baixa densidade, EC681K e EC680K (European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Bélgica). Os CRMs também foram empregados para estabelecer os parâmetros do programa de temperatura do forno de grafite apresentado na Tabela 1.

5.4. PREPARO DE AMOSTRA

As amostras foram moídas em um micro-moinho A 11 Basic (IKA – Werke, Alemanha). Antes do processo de moagem as amostras foram fragmentadas em pedaços de aproximadamente 1 cm e lavadas com água destilada e deionizada. Foi inserida uma quantidade de amostra de modo a preencher 50% (aproximadamente 40 mL) do volume do recipiente de amostragem, após foi adicionado nitrogênio líquido, utilizado para facilitar o processo de moagem, até cobrir completamente a amostra. Somente após completa evaporação do nitrogênio líquido foi iniciado o processo de moagem, isto é necessário para evitar a formação de alta pressão dentro do moinho. Foram utilizados de 3 a 8 ciclos de moagem, dependendo da dureza da amostra. Cada ciclo de moagem compreende adição de nitrogênio líquido e moagem por 20 s. Entre cada ciclo de moagem foi empregado um tempo de 5 minutos de espera, necessário para o resfriamento do motor do moinho. Em seguida, as amostras de polímeros foram secas a 65 ± 5 °C durante 3 h em estufa. Após resfriadas a temperatura ambiente, as amostras foram peneiradas em uma malha de poliéster de 250 μm e mantidas em um frasco de plástico fechado até o momento da análise. O tamanho de partícula de 250 μm foi uma decisão baseada em trabalhos anteriores do grupo [46]. A massa de amostra, pesada diretamente na plataforma e introduzida no forno de grafite por SS – GF ASS, foi aproximadamente entre 0,1 e 3,0 mg para determinação de cádmio, 0,1 e 1,5 mg para determinação de chumbo e 0,05 e 0,25 mg para determinação de cromo.

Em anexo, encontra-se um procedimento operacional padrão para preparo de amostras e determinações de cádmio, chumbo e cromo por amostragem sólida por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite em polímeros.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO

Como dito anteriormente todos os experimentos de otimização foram realizados utilizando o CRM EC681K. Devido à elevada concentração de cádmio neste CRM a linha analítica secundária a 326,1 nm foi utilizada, a qual foi aproximadamente 700 vezes menos sensível que a primeira linha de ressonância a 228,8 nm. Curvas de pirólise foram estabelecidas para o CRM com e sem modificador químico e para solução padrão de cádmio somente com modificador químico. Essas curvas são apresentadas na Figura 1. O modificador químico foi pipetado sobre a plataforma e seco por 45 segundos antes da pesagem da amostra. Os valores de absorvância integrada para o CRM na Figura 1 foram normalizados para uma massa de 0,1 mg.

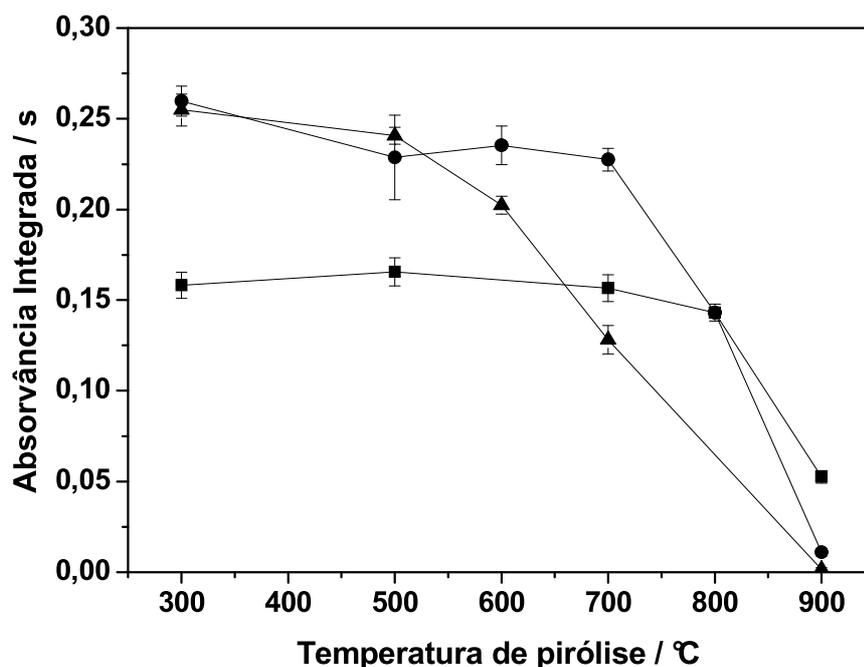


Figura 1: Curvas de pirólise para cádmio; (▲) normalizada para 0,1 mg de CRM EC681K sem modificador químico, (●) normalizada para 0,1 mg de CRM EC681K com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, (■) 10 ng Cd em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico. T_a: 1600 °C.

Como pode ser visto na Figura 1, perdas de cádmio são observadas para o CRM EC681K sem modificador químico a temperaturas em torno de 500 °C. Com modificador químico, o cádmio torna-se estável até 700 °C tanto para o CRM como para o padrão aquoso. A Figura 2 apresenta os perfis de absorvância para o CRM EC681K nas temperaturas de 500 e 700 °C. Na temperatura de pirólise de 500 °C apresenta uma elevada absorção do fundo e uma conseqüente sobrecorreção, o que evidencia a ineficiente remoção da matriz do polímero. Quando 700 °C é utilizado como temperatura de pirólise, o pico obtido possui uma forma simétrica e não apresenta absorção do fundo, indicando a completa remoção da matriz do polímero. Desta forma, a adição de modificador químico foi considerada mandatória, e a temperatura de pirólise de 700 °C foi escolhida para todas as investigações futuras.

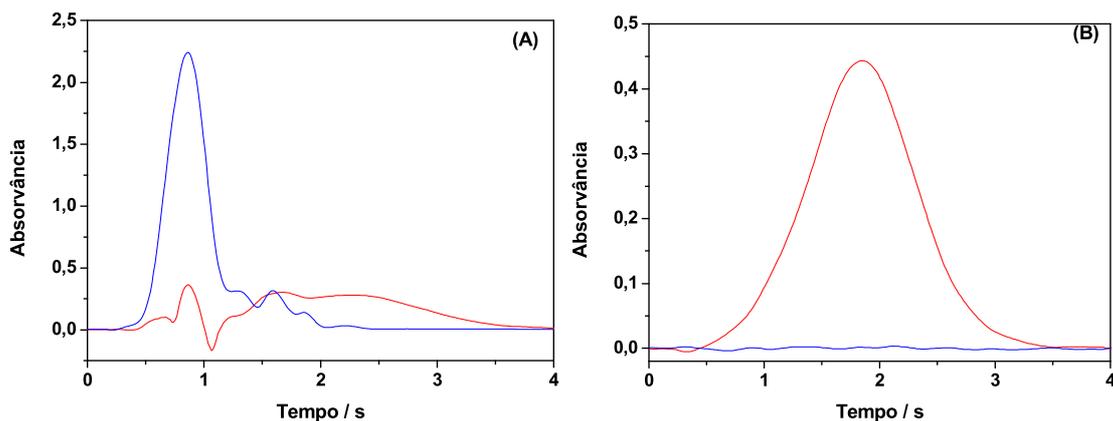


Figura 2: Sinais de absorvância para cádmio (vermelho) e fundo (azul) no CRM EC681K na presença de $5 \mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg} + 0,05\%$ (v/v) Triton X-100 como modificador químico utilizando uma temperatura de atomização de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$; **(A)** $0,221 \text{ mg}$ de CRM a $T_p: 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e **(B)** $0,223 \text{ mg}$ de CRM a $T_p: 700 \text{ }^\circ\text{C}$. $T_a: 1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 3 mostra as curvas de atomização para o CRM EC681K e para a solução padrão de cádmio utilizando $5 \mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg} + 0,05\%$ (v/v) Triton X-100 como modificador químico. Os maiores valores de absorvância foram obtidos para as temperaturas de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, entretanto, uma temperatura de atomização de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhida porque apresentou um sinal de atomização mais uniforme e uma menor largura da base, como pode ser visto na Figura 4. Sob essas condições os sinais de atomização para o padrão aquoso e o CRM são bastante similares, indicando que uma calibração contra padrões aquosos poderia ser utilizada.

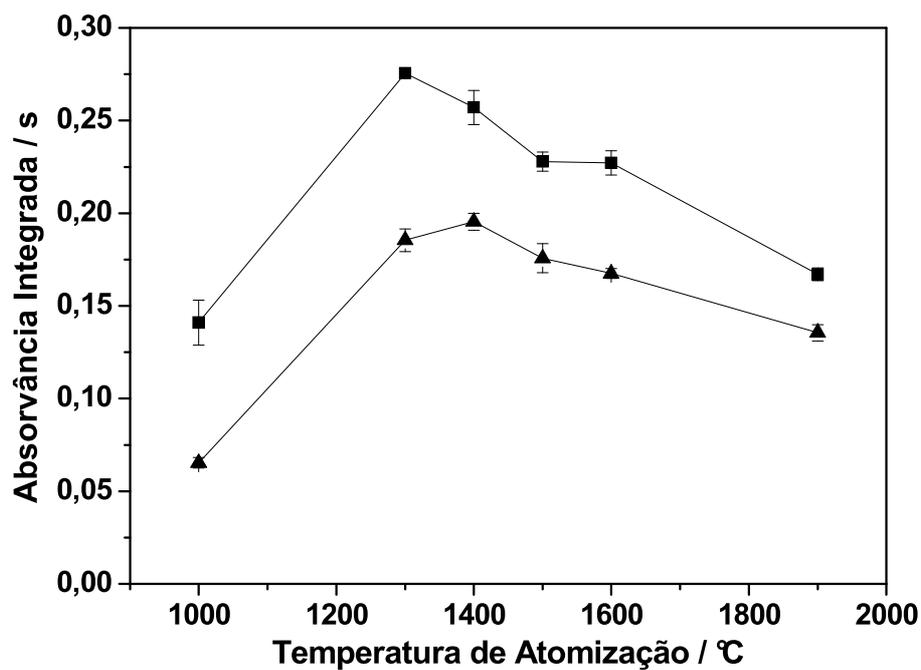


Figura 3: Curvas de atomização para cádmio na presença de 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico; (■) absorvância integrada normalizada para 0.1 mg de CRM EC681K, (▲) 10 ng Cd em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. T_p: 700 °C.

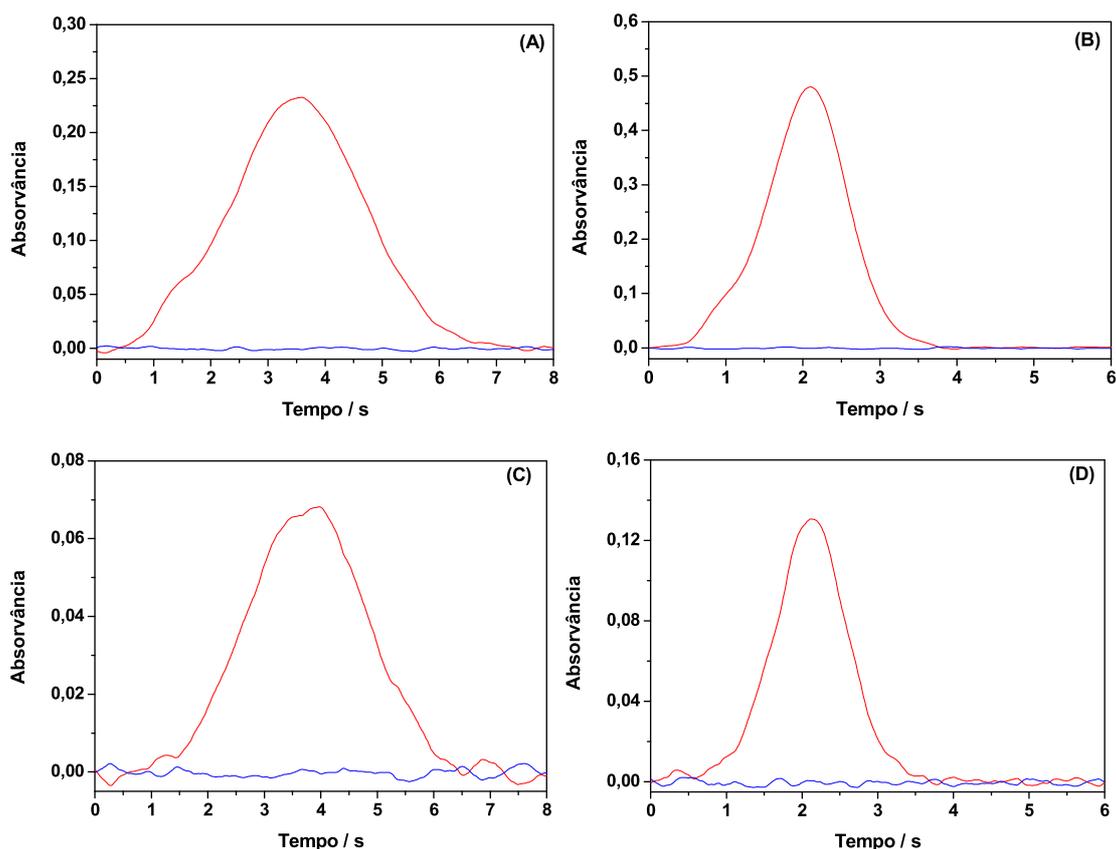


Figura 4: Sinais de absorvância para cádmio (vermelho) e fundo (azul) para CRM EC681K e soluções aquosas de cádmio, ambos em presença de 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico; **(A)** 0,242 mg de CRM EC681K a T_a : 1300 °C, **(B)** 0,277 mg de CRM EC681K a T_a : 1500 °C, **(C)** 10 ng Cd em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 a T_a : 1300 °C e **(D)** 10 ng Cd em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 a T_a : 1500 °C. T_p : 700 °C.

Na Figura 5 é apresentado o estudo da quantidade de modificador necessária para estabilizar termicamente o cádmio, tanto para o padrão aquoso como para o CRM, podemos ver que não há uma variação significativa nos valores de absorvância integrada com a variação da quantidade de modificador, indicando que 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 é a quantidade suficiente para estabilizar termicamente o cádmio, conforme já vinha sendo utilizada nos trabalhos anteriores do grupo.

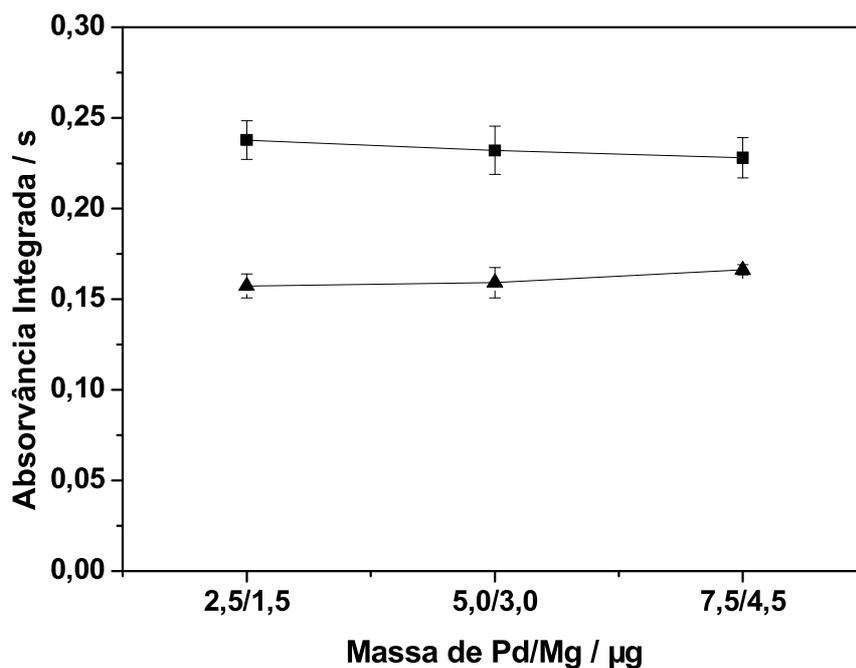


Figura 5: Otimização da massa de modificador, Pd/Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100. (■) absorvância integrada normalizada para 0,1 mg de CRM EC681K, (▲) 10 ng Cd em 10 µL de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. T_p: 700 °C, T_a: 1500 °C.

Deve-se aqui comentar que para amostras de polímeros com baixo teor de cádmio foi necessário usar a linha analítica de maior sensibilidade, 228,8 nm, com o mesmo programa de temperatura desenvolvido para a linha analítica menos sensível, em 326,1 nm.

6.2. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

A determinação de chumbo foi inicialmente investigada com e sem a utilização de modificador químico (5 µg Pd + 3 µg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100). Nos dois casos os experimentos relativos a otimização foram realizados utilizando o CRM EC681K, a absorvância integrada foi normalizada para 0,1 mg de CRM. O modificador químico foi seco por 45 segundos antes da amostra ser pesada na plataforma. Devido à alta concentração de chumbo no CRM, foi necessário empregar um fluxo de gás argônio de 2,0 L min⁻¹ durante a etapa de atomização com o objetivo de “diluir” a nuvem atômica e reduzir a sensibilidade, permitindo a determinação direta de amostras sólidas com alta concentração de analito.

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de pirólise com e sem modificador químico. O sinal de absorvância ficou estável até 800 °C sem modificador para o CRM e o padrão aquoso de chumbo, e até 1000 °C em presença de modificador. A Figura 7 apresenta as curvas de atomização para o CRM e uma solução padrão de chumbo, ambas com e sem modificador químico. Sem modificador químico a maior absorvância integrada foi obtida a uma temperatura de atomização de 1400 °C, para ambos, solução padrão de chumbo e CRM. Com modificador químico os maiores valores de absorvância integrada foram obtidos a 1700 e 2300 °C, para o CRM e solução padrão de chumbo, respectivamente.

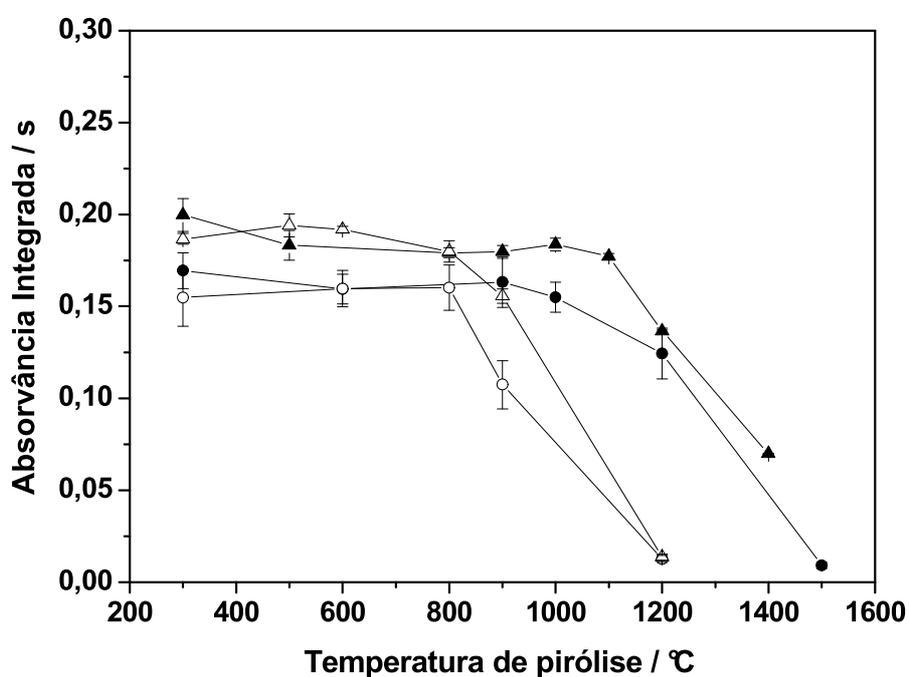


Figura 6: Curvas de pirólise para chumbo; (●) normalizada para 0,1 mg CRM EC681K com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, (○) normalizada para 0,1 mg de CRM EC681K sem modificador químico, (▲) 8 ng Pb em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, (Δ) 8 ng Pb em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃ sem modificador químico. T_a: 2000 °C.

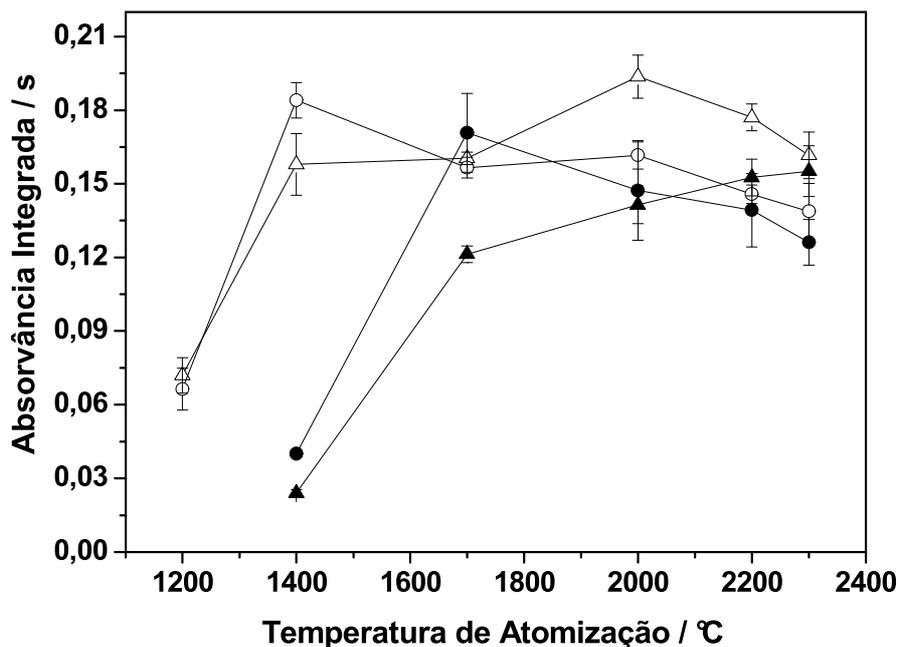


Figura 7: Curvas de atomização para chumbo; (●) normalizada para 0,1 mg CRM EC681K com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, T_p : 900 °C, (○) normalizada para 0,1 mg CRM EC681K sem modificador químico, T_p : 500 °C (▲) 8 ng Pb em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 com 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico, T_p : 900 °C e (Δ) 8 ng Pb em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 sem modificador químico, T_p : 500 °C.

Na escolha da temperatura de atomização foi levado também em consideração o perfil dos picos e a absorção do fundo na amostra de CRM, para diferentes condições, os quais são apresentados na Figura 8. Pode-se observar pela falta de simetria no perfil de absorção, nas Figuras 8B e 8D, que uma temperatura de atomização de 2000 °C não é suficiente para gerar uma atomização uniforme.

Nas Figuras 8A e 8B, a uma temperatura de atomização de 2200 °C, são apresentados perfis de absorção bastante simétricos, uma indicação de que as taxas de liberação e de remoção dos átomos são similares. Pode-se observar, também, que a adição de modificador químico é necessária para a completa remoção da matriz, visto que somente neste caso há a completa eliminação da absorção de fundo (Figuras 8A e 8B). Sendo assim, o sinal de absorvância na Figura 8A, utilizando modificador químico e temperatura de atomização de 2200 °C apresenta claramente o melhor perfil e a menor

absorção do fundo, então essas condições foram escolhidas para todos os experimentos futuros

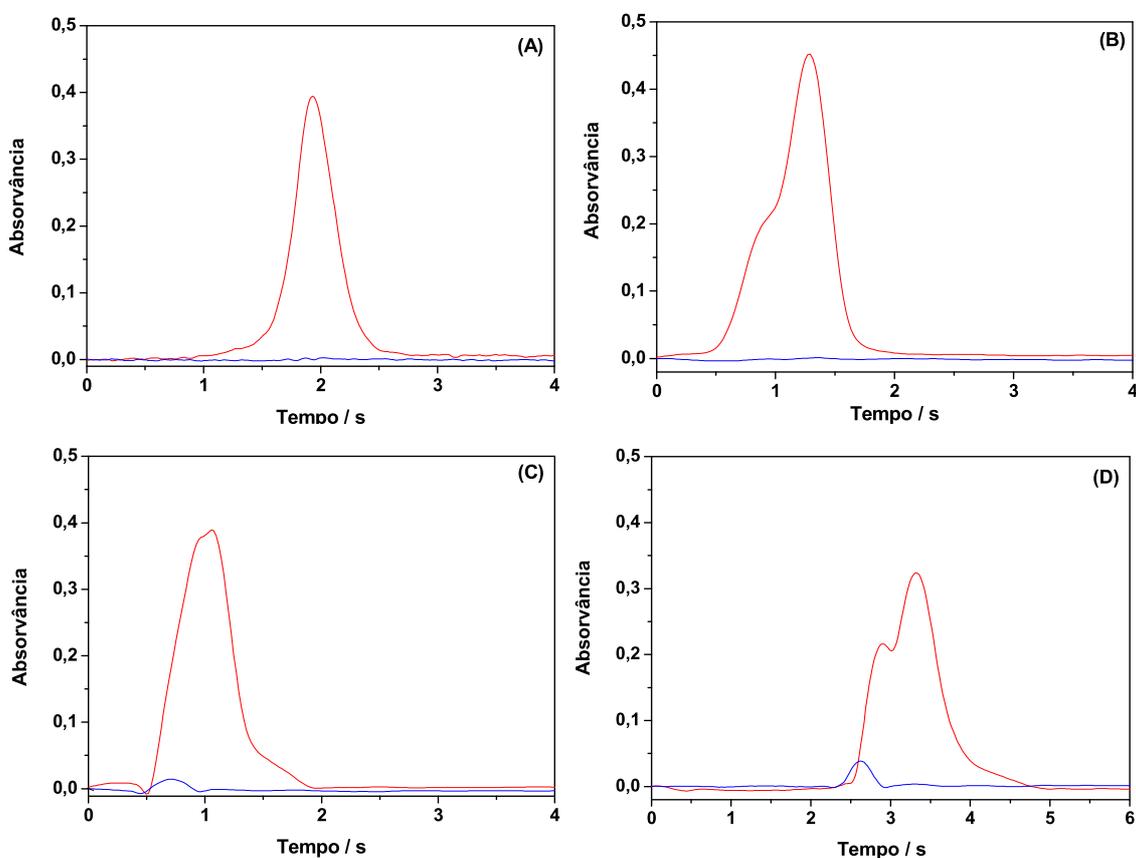


Figura 8; Sinais de absorvância para chumbo (vermelho) e fundo (azul) para CRM EC681K utilizando ou não 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 como modificador químico. **(A)** 0,190 mg de CRM com modificador; T_p : 1000 $^{\circ}\text{C}$; T_a : 2200 $^{\circ}\text{C}$; **(B)** 0,280 mg de CRM com modificador; T_p : 1000 $^{\circ}\text{C}$; T_a : 2000; **(C)** 0,152 mg de CRM sem modificador; T_p : 500 $^{\circ}\text{C}$; T_a : 2200 $^{\circ}\text{C}$; **(D)** 0,183 mg de CRM sem modificador; T_p : 500 $^{\circ}\text{C}$; T_a : 2000 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 9 apresenta o estudo da quantidade de modificador necessária para estabilizar termicamente o chumbo, tanto para o padrão aquoso como para o CRM. Assim como para o cádmio, 5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100 foi considerada uma quantidade de modificador suficiente para estabilizar termicamente o chumbo, pois não há uma variação significativa nos valores de absorvância integrada com a variação da quantidade de modificador.

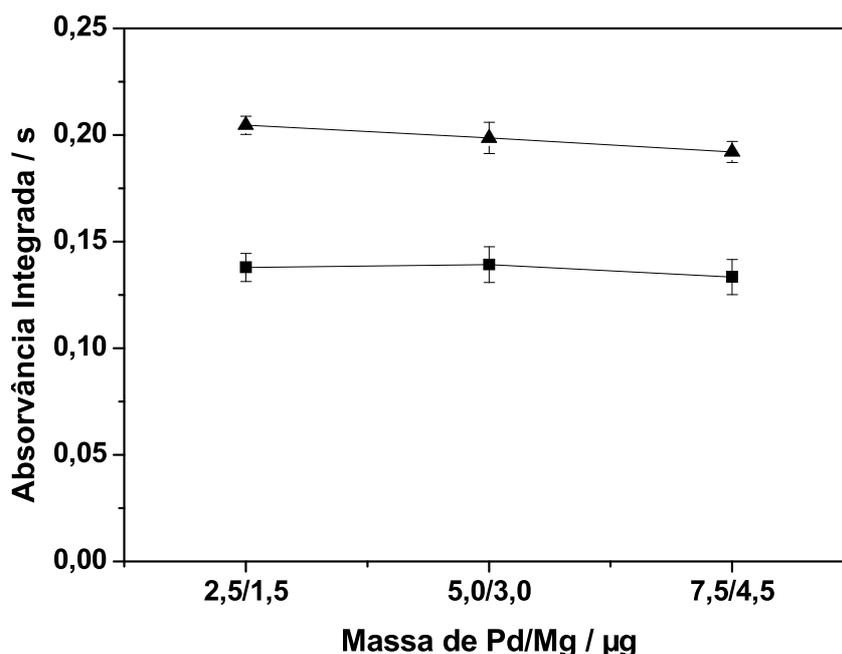


Figura 9: Otimização da massa de modificador, Pd/Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100. (■) absorvância integrada normalizada para 0,1 mg de CRM EC681K, (▲) 8 ng Pb em 10 μL de solução aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 . T_p : 1000 $^{\circ}\text{C}$, T_a : 2200 $^{\circ}\text{C}$.

6.3. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO

Os ensaios para a determinação de cromo em material polimérico foram realizados sem a adição de modificador químico, já que este elemento é sabidamente termicamente estável mesmo em elevadas temperaturas. Todos os experimentos de otimização do método foram realizados utilizando o CRM EC681K. Do mesmo modo que ocorreu para os ensaios de chumbo, foi necessário empregar um fluxo de gás argônio de 2,0 L min^{-1} durante a etapa de atomização com o intuito de diminuir a sensibilidade e permitir a análise direta de amostras sólidas com alta concentração do analito.

A Figura 10 apresenta as curvas de pirólise estabelecidas para uma solução padrão de cromo e para o CRM, a absorvância integrada foi normalizada para 0,05 mg de CRM.

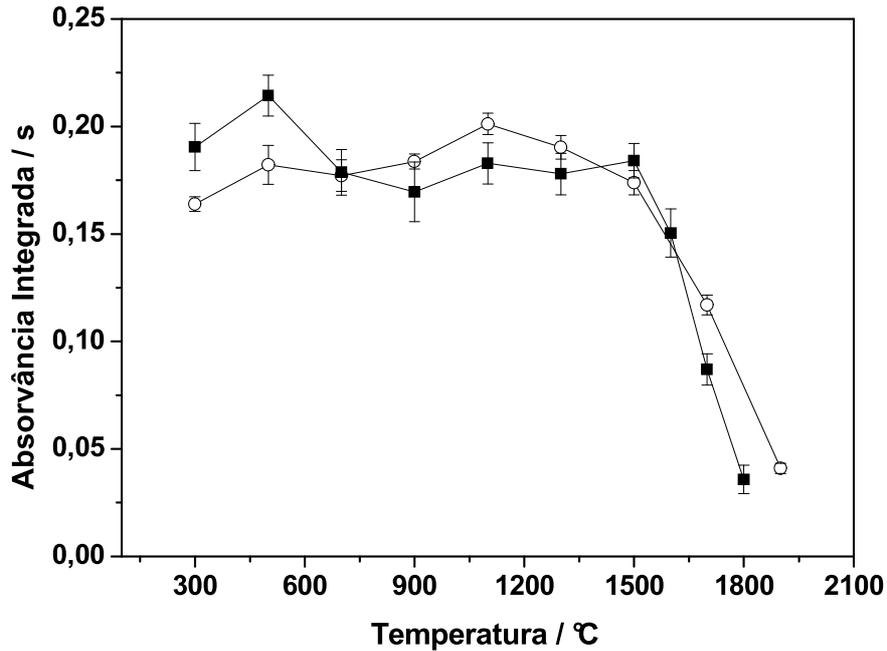


Figura 10: Curvas de pirólise para cromo; (■) absorvância normalizada para 0,05 mg de CRM EC681K, (○) 3 ng Cr em 10 μ L de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. T_a: 2400 °C.

Pode-se observar, na Figura 10, que a partir de 1100 °C há uma queda no sinal de absorvância para a solução aquosa, indicando perdas de cromo a partir desta temperatura. Para o CRM a perda de cromo ocorre a partir de 1500 °C e nas proximidades de 500 °C observa-se um pequeno aumento no valor de absorvância.

A Figura 11 mostra os perfis de absorvância para o CRM nas temperaturas de pirólise de 500 °C e 1100 °C. Na temperatura de 500 °C observa-se uma elevada absorção do fundo e uma pequena sobrecorreção o que indica uma incompleta remoção da matriz, que eu pode explicar o acréscimo no sinal de absorvância nesta temperatura. Já à temperatura de 1100 °C tem-se um perfil de absorvância simétrico sem sobrecorreções com uma menor absorção do fundo. Vale salientar que a absorção do fundo presente na temperatura de 1100 °C para o CRM também é observada nas medidas do branco, ou seja, medidas com a plataforma vazia. Assim a temperatura de 1100 °C foi escolhida como temperatura ótima de pirólise e empregada no restante dos experimentos.

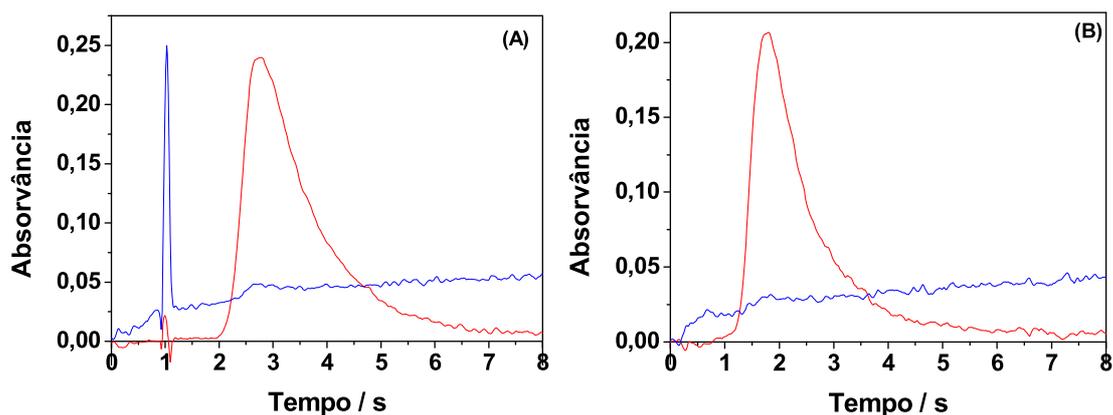


Figura 11: Sinais de absorvância para cromo (vermelho) e fundo (azul) para CRM EC681K; **(A)** 0,093 mg de CRM, T_p : 500 °C; T_a : 2400; **(B)** 0,083 mg de CRM, T_p : 1100 °C; T_a : 2400.

As curvas de atomização para CRM EC681K e solução padrão de cromo são apresentadas na Figura 12, onde se pode observar que o valor máximo de absorvância é obtido a 2500 °C, tanto para o CRM como para a solução padrão. Desta forma, esta foi escolhida como temperatura ótima de atomização e empregada nos demais experimentos.

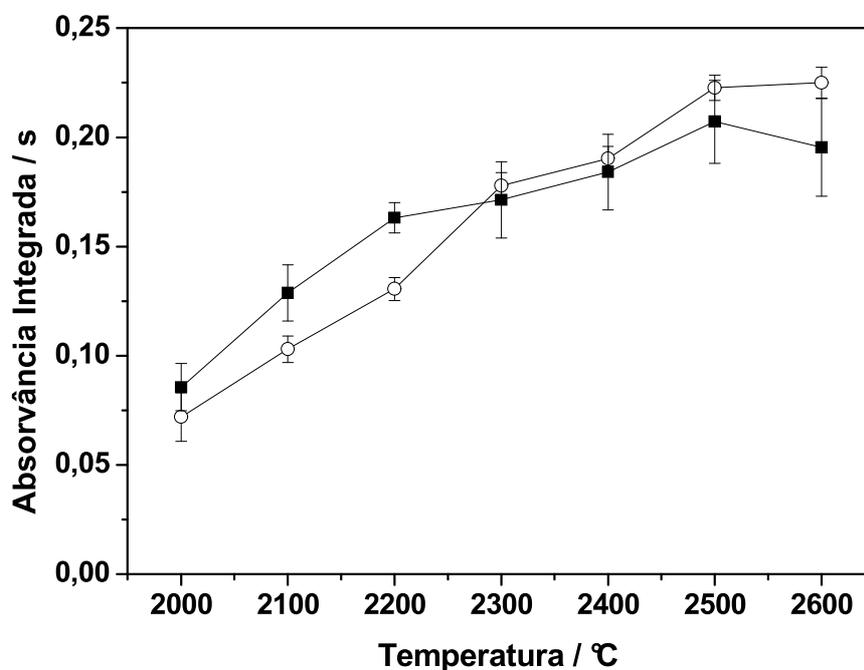


Figura 12: Curvas de atomização para cromo; (■) normalizada para 0,05 mg de CRM EC681K, (○) 3 ng Cr em 10 μ L de solução aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. T_p : 1100 °C.

6.4. PARÂMETROS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS

Os parâmetros de méritos para determinação de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros utilizando SS – GF AAS estão resumidos nas Tabelas II, III e IV. Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. As medidas do branco foram realizadas de acordo com a técnica de “resposta de massa zero” [47], introduzindo repetidamente a plataforma vazia, para a determinação de cromo, ou contendo somente a mistura de modificador químico, para determinação de cádmio e chumbo, e executando um ciclo completo de atomização. A massa característica (m_0) é definida como a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s [34].

Os parâmetros de méritos para cádmio em ambos os comprimentos de onda, 326,1 e 228,8 nm, são apresentados na Tabela II. A diferença nos valores de LD, LQ e m_0 entre as diferentes linhas analíticas se deve à baixa sensibilidade a 326,1 nm, aproximadamente 700 vezes menos sensível e já era esperada. A massa característica obtida para cádmio a 228,8 nm foi 0,4 pg, o que é ligeiramente melhor que o valor reportado pelo fabricante (0,6 pg). Os valores de LD e LQ são superiores aos reportados pela literatura [44], mas são mais que duas ordens de magnitude inferiores ao limite de 100 mg Kg⁻¹ de Cd permitido pela diretiva RoHS, mesmo quando utilizando a linhas analítica de menor sensibilidade. As curvas de calibração foram estabelecidas usando um branco e cinco soluções de calibração na faixa de concentração de 0,5 mg L⁻¹ – 3 mg L⁻¹ de Cd (5 – 30 ng de Cd) para a linha analítica em 326,1 nm e 1 µg L⁻¹ – 8 µg L⁻¹ de Cd (10 – 80 pg de Cd) para a linha analítica em 228,8 nm.

A Tabela III compara os parâmetros de mérito que foram obtidos para o chumbo com modificador, com e sem fluxo de gás na etapa de atomização. Devido à utilização de fluxo de gás na etapa de atomização os valores dos parâmetros de mérito são, aproximadamente, 30 vezes maiores que aqueles obtidos para chumbo sem fluxo de gás. Os parâmetros de méritos obtidos com modificador e sem fluxo de gás estão em concordância com os valores reportados pelo fabricante e pela literatura [28]. As curvas de calibração foram estabelecidas usando um branco e cinco soluções de calibração na faixa de concentração de 0,4 mg L⁻¹ – 1,6 mg L⁻¹ de Pb (4 – 16 ng de Pb) empregando fluxo de gás na etapa de atomização e 10 µg L⁻¹ – 120 µg L⁻¹ de Pb (0,1 – 1,2 ng de Pb) sem emprego de fluxo de gás.

Semelhante a determinação de chumbo, os valores dos parâmetros de mérito obtidos para cromo, apresentados na Tabela IV, com utilização de fluxo de gás argônio na etapa de atomização foram superiores aos obtidos sem a utilização de fluxo de gás, aproximadamente quinze vezes no caso do cromo. Mas, vale ressaltar que esses valores ainda estão muito abaixo dos limites da diretiva RoHS. Já os parâmetros de mérito obtidos sem a utilização de fluxo de gás estão em concordância com valores reportados pela literatura [48]. As curvas de calibração foram estabelecidas usando um branco e cinco soluções de calibração na faixa de concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ – $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr ($1 - 9 \text{ ng}$ de Cr) empregando fluxo de gás na etapa de atomização e $7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ – $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr ($70 - 350 \text{ pg}$ de Cr) sem emprego de fluxo de gás.

Tabela II: Parâmetros de méritos para determinação de cádmio em amostras de polímeros.

<i>Parâmetros</i>	<i>Cádmio</i>	
	$\lambda = 326,1 \text{ nm}^{(a)}$	$\lambda = 228,8 \text{ nm}^{(a)}$
LD	$0,1 \text{ mg kg}^{-1}$	$0,7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$
LQ	$0,4 \text{ mg kg}^{-1}$	$2,5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$
m_0	276 pg	0,4 pg
Equação da regressão linear	$A = -0,0017 + 0,0159m(\text{ng})$	$A = 0,0624 + 0,00948m(\text{pg})$
Coefficiente de correlação	0,9975	0,9981

^(a) LD e LQ calculados para 3,0 mg de amostra.

Tabela III: Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de polímeros.

<i>Parâmetros</i>	<i>Chumbo (283,3 nm)</i>	
	Com fluxo de gás ^(a)	Sem fluxo de gás ^(b)
LD	0,6 mg kg ⁻¹	22 µg kg ⁻¹
LQ	1,9 mg kg ⁻¹	72 µg kg ⁻¹
m ₀	280 pg	10 pg
Equação da regressão linear	A = -0,0067 + 0,0118m(ng)	A = 0,0259 + 0,4151m(ng)
Coefficiente de correlação	0,9990	0,9979

^(a) LD e LQ calculados para 1,0 mg de amostra

^(b) LD e LQ calculados para 1,5 mg de amostra

Tabela IV: Parâmetros de mérito para determinação de cromo em amostras de polímeros.

<i>Parâmetros</i>	<i>Cromo (357,9 nm)</i>	
	Com fluxo de gás ^(a)	Sem fluxo de gás ^(b)
LD	0,2 mg kg ⁻¹	13 µg kg ⁻¹
LQ	0,6 mg kg ⁻¹	42 µg kg ⁻¹
m ₀	62 pg	3 pg
Equação da regressão linear	A = -0,0169 + 0,0605m(ng)	A = 0,0095 + 0,0014m(ng)
Coefficiente de correlação	0,9972	0,9983

^(a) LD e LQ calculados para 0,4 mg de amostra

^(b) LD e LQ calculados para 0,250 mg de amostra

Para a validação dos métodos desenvolvidos, avaliou-se a exatidão das medidas de materiais de referência certificados, critério aceito pela comunidade científica. Os resultados encontrados para cádmio, chumbo e cromo nos CRMs, EC681K e EC680K, utilizando padrões aquosos para calibração estão resumidos na Tabela V. Tais valores não são significativamente diferentes dos valores certificados, baseado no teste *Student t* a um nível de 95% de confiança. Uma demonstração que cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros podem ser diretamente determinados utilizando calibração versus padrões aquosos.

Tabela V: Determinação de cádmio, chumbo e cromo em materiais de referência certificados (CRM) de polietileno de baixa densidade utilizando SS – GF AAS e calibração versus padrões aquosos (n = 5).

	<i>Valores para Cd (mg kg⁻¹)</i>		<i>Valores para Pb (mg kg⁻¹)</i>		<i>Valores para Cr (mg kg⁻¹)</i>	
	$\lambda = 326,1 \text{ nm}$		$\lambda = 283,3 \text{ nm}$		$\lambda = 357,9 \text{ nm}$	
CRM	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
EC681K	137±4	147±4	98±6	98±3	100±5	117±3
EC680K	19,6±1,3	23±1	13,6 ± 0,5	13±0,4	20,2±1,1	27,3±2,1

6.5. ANÁLISES DE AMOSTRAS DE POLÍMEROS

Os métodos desenvolvidos foram aplicados para determinação de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, como mostram as Tabelas VI, VII e VIII. Duas amostras apresentaram teor de cádmio na faixa de mg Kg⁻¹ e puderam ser determinadas utilizando a linha menos sensível a 326,1 nm, entretanto, a concentração encontrada foi bem abaixo do limite permitido pela diretiva RoHS, 100 mg Kg⁻¹ de Cd. As outras amostras apresentaram um conteúdo cádmio abaixo do limite de quantificação de 0,4 mg Kg⁻¹ neste comprimento de onda e foram analisadas utilizando a linha de ressonância principal em 228,8 nm. Somente três amostras apresentaram concentração de cádmio acima do limite de quantificação de 2,5 µg Kg⁻¹ nesta linha; entretanto mesmo na linha mais sensível o cádmio não pode ser detectado na amostra de polímero verde.

Similar à situação do cádmio, somente duas amostras apresentaram teor de chumbo na faixa de mg Kg⁻¹, porém bem abaixo do limite de 1000 mg Kg⁻¹ estabelecido pela diretiva RoHS. Todas as outras amostras apresentaram um conteúdo de chumbo abaixo do limite de quantificação de 1,9 mg Kg⁻¹ quando empregado fluxo de gás argônio no estágio de atomização. Como no caso do cádmio o chumbo não pôde ser quantificado na amostra de polímero verde.

Com relação a cromo, quatro das seis amostras analisadas puderam ser determinadas sem o emprego de fluxo de gás argônio na etapa de atomização. Diferente de cádmio e chumbo, a amostra de polímero verde apresentou um teor de cromo acima do limite de quantificação, podendo, assim, ser quantificada. Todas as amostras

apresentaram conteúdo de cromo abaixo do limite de 1000 mg Kg⁻¹, estabelecido pela diretiva RoHS.

Tabela VI: Resultados encontrados para determinação de cádmio em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).

<i>Amostras</i>	<i>Cd λ=326,1 nm</i>		<i>Cd λ=228,8 nm</i>	
	(mg kg ⁻¹)	RSD (%)	(μg kg ⁻¹)	RSD (%)
Mouse	4,5 ± 0,3	5,7	ND	
Recobrimento de fio de mouse	3,2 ± 0,8	24	ND	
Teclado	< LQ	————	5,7 ± 0,5	9
Disquete	< LQ	————	141 ± 10	7
Telefone ceular	< LQ	————	< LQ	————
Controle remoto	< LQ	————	7 ± 1	19
Polímero Verde	< LQ	————	< LD	————

ND = não determinada, LQ = Limite de Quantificação, LD = Limite de Detecção

Tabela VII: Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).

<i>Amostra</i>	<i>Pb (mg Kg⁻¹)</i>	<i>RSD (%)</i>
Mouse	29 ± 1 ^(a)	2,5
Recobrimento de fio preto	35 ± 4 ^(a)	11
Teclado	0,136 ± 0,013 ^(b)	9
Disquete	0,284 ± 0,030 ^(b)	11
Telefone celular	0,316 ± 0,019 ^(b)	6
Controle remoto	0,152 ± 0,017 ^(b)	11
Polímero verde	< 0,072 ^(b)	————

(a) com fluxo de gás, (b) sem fluxo de gás

Tabela VIII: Resultados encontrados para determinação de cromo em amostras de polímeros por SS – GF AAS (n = 5).

<i>Amostra</i>	<i>Cr (mg Kg⁻¹)</i>	<i>RSD (%)</i>
Recobrimento de fio de mouse	43 ± 3 ^(a)	7
Teclado	28 ± 0,5 ^(a)	2
Disquete	0,28 ± 0,04 ^(b)	13
Telefone celular	2,3 ± 0,18 ^(b)	7
Controle remoto	0,69 ± 0,07 ^(b)	10
Polímero verde	< 0,57 ^(b)	15

(a) com fluxo de gás, (b) sem fluxo de gás, LQ = Limite de Quantificação

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para determinação direta de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem direta de sólidos. Estes métodos se mostraram sensíveis, exatos e precisos, utilizando-se somente a etapa de moagem como procedimento de preparo de amostra.

Os métodos desenvolvidos foram validados seguindo-se o critério de exatidão das medidas dos materiais de referência certificados, estando os resultados encontrados para cádmio, chumbo e cromo nos CRMs, EC681K e EC680K em concordância com os valores certificados. Isto demonstra que cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros podem ser diretamente determinados utilizando calibração versus padrões aquosos.

Para cádmio, através das curvas de pirólise, pôde-se observar que é necessária a adição de modificador químico (5 μg Pd + 3 μg Mg + 0,05% (v/v) Triton X-100), o que tornou o cádmio estável até 700 °C. Essa temperatura foi escolhida para a etapa de pirólise, pois apresenta a completa eliminação da matriz. A temperatura de 1500 °C foi escolhida para a etapa de atomização. Neste caso, mesmo utilizando a linha analítica de menor sensibilidade, em 326,1 nm, os limites de detecção e quantificação são mais que duas ordens de magnitude inferiores ao limite de 100 mg Kg^{-1} de Cd permitido pela diretiva RoHS. De sete amostras analisadas, somente duas estavam numa faixa de concentração de mg Kg^{-1} de Cd e puderam ser determinadas utilizando a linha analítica em 326,1 nm. As outras cinco amostras foram analisadas na linha principal de ressonância para Cd, em 228,8 nm.

Através das curvas de pirólise para chumbo observou-se que as melhores condições ocorrem na presença de modificador, o que torna o chumbo estável até 1000 °C. A temperatura de 2200 °C foi escolhida para a etapa de atomização por apresentar o melhor perfil de pico e a menor absorção do fundo. Similar ao cádmio somente duas amostras apresentaram uma faixa de concentração de mg Kg^{-1} de Pb, mas bem abaixo do limite permitido pela diretiva RoHS. As outras cinco amostras foram analisadas sem o emprego de fluxo de gás na etapa de atomização e apresentaram uma faixa de concentração de $\mu\text{g Kg}^{-1}$.

As determinações de cromo foram realizadas sem a adição de modificador químico. Por análise das curvas de pirólise e perfis dos sinais de absorvância ficou claro

que à temperatura de 1100 °C há a completa remoção da matriz, sendo esta temperatura definida para a etapa de pirólise. A temperatura de 2500 °C foi escolhida para a etapa de atomização. Quatro das seis amostras analisadas puderam ser determinadas sem o emprego de fluxo de gás argônio na etapa de atomização. Tendo a amostra de polímero verde apresentado um teor de cromo acima do limite de quantificação, e pode ser quantificada.

Para chumbo e cromo, os parâmetros de mérito obtidos sem fluxo de gás na etapa de atomização estão em concordância com os valores reportados pelo fabricante e pela literatura [28, 48]. Devido à utilização de fluxo de gás na etapa de atomização os valores dos parâmetros de mérito obtidos para chumbo e cromo são aproximadamente 30 e 15 vezes, respectivamente, maiores que aqueles obtidos sem fluxo de gás.

Todas as amostras apresentaram teor de cádmio, chumbo e cromo abaixo dos limites estabelecidos pela diretiva RoHS (100 mg Kg⁻¹ para cádmio e 1000 mg Kg⁻¹ para chumbo e cromo).

Finalmente, deve-se salientar que pelo exposto acima o trabalho realizado alcançou o objetivo estabelecido.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Desenvolver e otimizar métodos para a determinação de outros metais traço, como antimônio, arsênio e tálio em amostras de polímeros;
Após validação desses métodos, os mesmos serão aplicados para determinação de metais em amostras de diferentes polímeros.
2. Utilizar os métodos desenvolvidos e otimizados para a determinação de elementos traço como cádmio, chumbo e cromo, de modo a auxiliar a investigação da migração desses analitos de embalagem (ênfoque em embalagens plásticas) para diferentes tipos de alimentos.

9. REFERÊNCIAS

- [1] R. Hischer, P. Wäger, J. Gauglhofer, *Environ. Impact. Assess. Rev.* 25 (2005) 525-539.
- [2] J. D. Weidenhamer, M. L. Clement, *Chemosphere* 69 (2007) 1111–1115.
- [3] W. He, G. Li, X. Ma, H. Wang, J. Huang, M. Xu, C. Huang, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 502-512.
- [4] O. Osibanjo, I. C. Nnorom, *Environ. Impact. Assess. Rev.* 28 (2006) 198-213.
- [5] J. Lee, H. T. Song, J. Yoo, *Resour. Conserv. Recy.* 50 (2007) 380-397.
- [6] J. Cui, E. Forssberg, *J. Hazard. Mater.* 99 (2003) 243–263.
- [7] European Commission, 2003a. Directive 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment (WEEE). Official Journal of the European Union L37, 24–38.
- [8] A. S. Vázquez, J. M. Costa-Fernandez, J. R. Encinar, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta* 623 (2008) 140–145.
- [9] P. Cusack, T. Perrett, *Plastics Additives & Compounding* 8 (2006), 46-49.
- [10] European Commission, 2003b. Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). Official Journal of the European Union L37, 19–23.
- [11] A. C. Rodrigues. Monografia “Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos: Alternativas de Política de Gestão” – 2003, Biblioteca da Escola de Sociologia e Política de SP.
- [12] C. Fontàs, I. Queralt, M. Hidalgo, *Spectrochim. Acta, Part B* 61 (2006) 407-413.
- [13] T. Ernst, R. Popp, R. van Eldik, *Talanta* 53 (2000) 347-357.
- [14] K. J. Puttilitz, G. T. Galyon; *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18 (2007) 331-346.
- [15] S. Cadore, É. Matoso, M. C. Santos, *Quim. Nova* 31 (2008) 1533-1542.
- [16] Y. Barba-Gutiérrez, B. Adenso-Díaz, M. Hopp, *Resour. Conserv. Recy.* 52 (2008) 481–495.
- [17] A. Sepúlveda, M. Schluep, F. G. Renaud, M. Streicher, R. Kuehr, C. Hagelüken, A. C. Gerecke, *Environ. Impact. Assess. Rev.* 30 (2010) 28–41
- [18] <http://www2.camara.gov.br/agencia/noticias/MEIO-AMBIENTE/145758-CAMARA-APROVA-POLITICA-NACIONAL-DE-RESIDUOS-SOLIDOS.html> – acessada em 31/05/2010.
- [19] F. Vilaplana, A. Ribes-Greus, S. Karlsson, *Talanta*, 78, (2009), 33-39.

- [20] Y. Li, T. Wang Y. Hashi, H. Li, J. M. Lin, *Talanta* 78, (2009) 1429-1435.
- [21] M. Bientinesi, L. Petarca, *Waste Manage.* 29 (2009) 1095-1102.
- [22] J. Wolksa, *Plastics, Additives and Compounding* 7 (2005) 36-39.
- [23] I. Schrijver, M. Aramendia, L. Vincze, M. Resano, A. Dumoulin, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta, Part B* 62 (2007) 1185-1194.
- [24] M. Resano, J. Briceño, M. A. Belarra, *Spectrochim Acta, Part B* 64 (2009) 520-529.
- [25] I. Schrijver, M. Aramendia, M. Resano, A. Dumoulin, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 500-507.
- [26] M. Resano, M. A. Belarra, J. R. Castillo, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.
- [27] J. Diemer, K. G. Heumann, *Fresen. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108.
- [28] C. Mans, S. Hanning, C. Simons, A. Wegner, A. Janßen, M. Kreyensmidt, *Spectrochim. Acta, Part B* 62 (2007) 116-122.
- [29] K. Bichinho, G. P. Pires, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, C. R. Wolf, *Spectrochim. Acta, Part B* 60 (2005) 599-604.
- [30] I. C. F. Damin, M. B. Dessuy, T. S. Castilhos, M. M. Silva, M. G. R. Vale, B. Welz, D. A. Katskov, *Spectrochim. Acta, Part B* 64 (2009) 530-536.
- [31] M. A. Dobney; A. J. G., Mank; K. H., Grobecker; P., Connely; C. G. Koster, *Anal. Chim. Acta* 9 (2000) 423.
- [32] E. Matoso, S. Cadore, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 1284-1289.
- [33] I.C. Nnorom, O. Osibanjo, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 183-188.
- [34] Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3^a ed.; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1999.
- [35] W., Slavin; D. C., Manning; G. R., Carnick; *At. Spectrosc.* 25 (1981) 137-145.
- [36] M. G. R. Vale, N. Oleszczuk,; W. N. L. dos Santos, *App. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377-400.
- [37] L. M. G. dos Santos, R. G. O. Araujo, B. Welz, S. do C. Jacob, M. G. R. Vale, H. Becker-Ross, *Talanta* 78 (2008) 577 - 583.
- [38] S. L. C. Ferreira, A. S. Souza, G. B. Brandão, H. S. Ferreira, W. N. L. Santos, M. G. R. Vale, *Talanta* 74 (2008) 699 - 702.
- [39] M. G. R. Vale, M. B. Dessuy, A.S. Souza, S. L. C. Ferreira, B. Welz, D. A. Katskov, *Talanta* 74 (2008) 1321 – 1329.

- [40] M. M. Silva, I. C. F. Damin, M. G. R. Vale, B. Welz, *Talanta* 71 (2007) 1877 – 1885.
- [41] N. Oleszczuk, J. T. Castro, M. M. Silva, M. G. A. Korn, B. Welz, M. G. R. Vale, *Talanta* 73 (2007) 862 - 869.
- [42] L. Bianchin, D. Nadvorny, A. F. da Silva, M. G. R. Vale, M. M. Silva, W. N. L. Santos, S. L. C. Ferreira, B. Welz, U. Heitmann, *Microchem. J.* 82 (2006) 174 - 182.
- [43] M. M. Silva, M. G. R. Vale, I. C. C. S. Ferreira, B. Welz, M. Mandaji, J. H. Y. Villegas, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 165 - 172.
- [44] M. G. R. Vale, M. M. Silvia, B. Welz, R. Nowka, *J. Anal. At. Spectro.* 17 (2002) 38- 45.
- [45] M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, É. C. Lima, *Spectrochim. Acta, Part B* 56 (2001) 1859 – 1873.
- [46] R. G. O. Araujo, N. Oleszczukc, R. T. Rampazzo, P. A. Costa. M. M. Silva, M. G. R. Vale, B. Welz, S. L. C. Ferreira, *Talanta* 77 (2008) 400–406.
- [47] U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Heidelberg, 1988.
- [48] R. C. Bolzan, L. F. Rodrigues, J. C. P. de Mattos, V. L. Dressler, É. M. M. Flores, *Talanta* 74 (2007) 119-124.

ANEXOS

PROCECIMENTO OPERACIONAL PADRÃO PARA DETERMINAÇÕES DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSPTRAS DE POLÍMEROS

Procedimentos para o preparo de amostra:

1. Utilizando luvas e uma faca de cerâmica, previamente descontaminada, fragmentar a amostra em pedaços de aproximadamente 1 cm e lavar com água destilada e deionizada;
2. Inserir uma quantidade de amostra de modo a preencher 50% (aproximadamente 40 mL) do volume do recipiente de amostragem do moinho A 11 Basic (IKA – Werke, Alemanha);
3. Utilizando equipamento de segurança adequado, adicionar nitrogênio líquido, utilizado para facilitar o processo de moagem, até cobrir completamente a amostra;
4. Esperar até secura completa do nitrogênio líquido;
5. Moer a amostra por 20 s;
6. Esperar 5 min para completo resfriamento do motor do moinho;
7. Repetir os passos 3 a 6 por mais duas vezes;
8. Transferir a amostra, com o auxílio de uma espátula, para uma placa petri;
9. Levar a placa petri com amostra para estufa;
10. Secar a amostra por 3h a 65 ± 5 °C;
11. Levar a placa petri com amostra da estufa para um dessecador e esperar resfriar a temperatura ambiente;
12. Peneirar amostra em malha de 250 μ m;
13. Com auxílio de uma espátula, transferir a amostra para um frasco ependorfe;
14. Manter o frasco ependorfe com a amostra em um dessecador.

Procedimentos para análise de elementos traço por SS-GF AAS:

1. Com auxílio de uma micro-balança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha), pesar entre 0,05 e 4 mg de amostra (isto vai depender da amostra e do analito) na plataforma de amostragem sólida.
2. Utilizando acessório de amostragem sólida manual SSA 5 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) levar a plataforma com amostra para dentro do tubo de grafite piroliticamente recoberto (este encontra-se dentro do espectrômetro de absorção atômica)

3. Executar o programa de aquecimento descrito na Tabela 1.
4. Repetir os passos 1 a 3 para cada análise.

Tabela I: Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de cádmio, chumbo e cromo em amostras de polímeros.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rampa (°Cs⁻¹)</i>	<i>Hold time (s)</i>	<i>Fluxo de Gás (Lmin⁻¹)</i>
Secagem 1	110	10	20	2
Secagem 2	150	10	20	2
Pirólise	700 ^a , 1000 ^b , 1100 ^c	50 ^a , 300 ^{b,c}	40 ^{a,c} , 30 ^b	2
Atomização	1500 ^a , 2200 ^b , 2500 ^c	FP ^{a,c} , 1000 ^b	6 ^a , 5 ^b , 8 ^c	0 ^a , 2 ^{b,c}
Limpeza	2400 ^{a,b} , 2500 ^c	1000	4 ^{a,c} , 6 ^c	2

^a condições para cádmio; ^b condições para chumbo, ^c condições para cromo



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry

Alvaro T. Duarte^{a,b}, Morgana B. Dessuy^{a,b}, Marcia M. Silva^{a,b}, Maria Goreti R. Vale^{a,b,*}, Bernhard Welz^{b,c}

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil

^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq – INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador – BA, Brazil

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis – SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 November 2009

Received in revised form 11 February 2010

Accepted 18 February 2010

Available online 1 March 2010

Keywords:

WEEE

RoHS

Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry

Cd

Pb

Polymers

ABSTRACT

The European initiatives to minimize waste electric and electronic equipment (WEEE) and the restriction of hazardous substances (RoHS) had a major impact on the routine control of hazardous substances, including toxic trace metals, such as cadmium and lead, in all kinds of materials that are used in electric and electronic equipment. Instead of analyzing a whole computer, cell phone or television set, individual parts are normally investigated in order to simplify the analytical task. Plastic components are important constituents of electronic equipment, and a potential source of toxic trace metals that are added as catalysts, stabilizers or colorants. As high-tech plastic materials are designed to be resistant against chemical attack, they are usually difficult to bring into solution. A procedure is proposed in the present work that uses direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards. The method is sensitive, fast, and it does not require any sample preparation. The limits of detection of 0.1 mg kg^{-1} for Cd and 0.6 mg kg^{-1} for Pb are more than adequate for the purpose. Additional means are presented for reducing the sensitivity in order to cope with high analyte concentration. The method has been tested analyzing two certified reference materials, and good agreement with certified values has been obtained.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Within the last decades, the fast advance in the technology sector has led to huge amounts of waste electrical and electronic equipment (WEEE), such as television sets, computers, cell phones, etc. Although some of this equipment is sent for recycling, the volume of waste increases by at least 3–5% per annum in Europe [1]; and in the US an estimated number of 100 million obsolete computers, monitors and TV sets are disposed off annually [2].

Due to its content of hazardous material, WEEE might cause environmental problems during the waste management if it is not properly treated. Many countries have drafted legislation to improve the reuse, recycling and other forms of recovery of such waste in order to reduce disposal [3]. These facts have led the European Union to adopt two directives: “2002/96/EC Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Directive” and the “Directive 2002/95/EC Restriction of Hazardous Substances (RoHS)”.

The WEEE directive came into force in August 2005. The purpose of this directive is, as a first priority, preventing waste electrical and electronic equipment, and in addition, the reuse, recycling and other

forms of recovery of such waste in order to reduce the disposal of waste [4]. The directive requires manufacturers to assume responsibility for collection, recovery and disposal of WEEE [2].

The RoHS directive became effective in 2006 [5]. The purpose of this directive is to limit the use of hazardous substances in electrical and electronic equipment, and to contribute to the protection of human health and the environmentally sound recovery and disposal of waste electrical and electronic equipment [6]. The substances restricted under RoHS directive are lead, cadmium, mercury, hexavalent chromium and two specific families of brominated flame retardants – polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). The maximum permitted concentration of these substances is 1000 mg kg^{-1} each, except for cadmium, where the limit is 100 mg kg^{-1} [7].

The synthetic polymer industry has brought about great benefits for the modern society, but the utilization of waste polymers by mechanical recycling and incineration has ecological limitations [8]. Polymers from renewable resources, which are also called “green polymers”, have attracted increasing attention over the past two decades, predominantly due to environmental concerns. Generally, polymers from renewable resources can be classified into three groups: natural polymers, synthetic polymers from natural monomers and polymers from microbial fermentation [9].

RoHS has significant implications for the plastics industry as the restricted substances may be found in a wide range of polymers [7]. In

* Corresponding author. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil. Fax: +55 51 3308 7304.

E-mail address: mgrvale@ufrgs.br (M.G.R. Vale).

order to fulfill requirements such as mechanical stability and low inflammability, plastics of electrical and electronic equipment contain different organic and inorganic additives, such as pigments, flame retardants, stabilizers, fillers, reinforcement components and others [10]. Therefore, in the plastics industry, compliance with the directives WEEE and RoHS requires manufacturers to carry out accurate and reproducible analyses of heavy metals down to sub-mg kg⁻¹ levels at all stages of the production process [7].

Different analytical techniques have been used for the determination of heavy metals in polymers, such as X-ray fluorescence spectrometry (XRFS) [10–12], atomic absorption spectrometry (AAS) [10,12–15] and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [12,14,16]. XRFS offers the possibility of analyzing solid materials without previous sample treatment; however, this advantage is limited by the need of suitable certified reference materials (CRM) for calibration, which turns it as an expensive technique [17]. ICP-MS and AAS generally require liquid/dissolved samples; hence the samples have to be digested. This procedure might be tedious, time-consuming and include systematic errors due to incomplete analyte extraction or solubility [17,18]. Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) appears to be a good alternative for the determination of trace elements, such as cadmium and lead in polymer samples, because it is one of the most sensitive techniques with limits of detection in the range from µg L⁻¹ to ng L⁻¹ and it is extremely tolerant to complex matrices [19]. Although in this technique, samples are also often introduced in solution form, GF AAS greatly facilitates alternate sample introduction techniques, such as direct analysis of solid samples (SS) [20,21]. This technique is characterized by several interesting advantages, such as a greatly reduced risk of contamination and analyte losses, high sample throughput, relatively moderate cost and the fact that essentially no reagents and particularly no toxic and corrosive acids are used. Nevertheless, there is only one publication about the determination of cadmium [22] and one about the determination of lead in polymers [23] in the literature using SS-GF AAS. This study reports the development of a simple and fast method for the determination of lead and cadmium in polymer samples using SS-GF AAS.

2. Experimental

2.1. Instrumentation

All measurements were carried out using an AAS 5EA atomic absorption spectrometer (Analytik Jena AG, Jena, Germany), equipped with a transversely heated graphite tube atomizer and deuterium background correction. Hollow cathode lamps (Narva, Berlin, Germany) were used as the radiation source with lamp currents of 2.5 mA for Cd, and 6.0 mA for Pb. The analytical lines at 326.1 and 228.8 nm for Cd and 283.3 for Pb were used, all with a spectral bandpass of 0.8 nm. The graphite furnace temperature programs are given in Table 1. All experiments were carried out using pyrolytically coated SS graphite tubes without a dosing hole (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303) and SS graphite platforms (Analytik Jena, Part No. 407-

152,023). An M2P microbalance (Sartorius, Göttingen, Germany) was used for weighing the samples directly onto the SS platforms. The sample weight was automatically transmitted to the instrument computer to calculate the normalized absorbance, i.e., the absorbance calculated for 1.00 mg of sample, after each measurement. A pre-adjusted pair of tweezers, which is part of the SSA 5 manual solid sampling accessory (Analytik Jena), was used to transfer the SS platforms to the atomizer. Argon with a purity of 99.996% (White Martins, São Paulo, Brazil) was used as the purge gas with a flow rate of 2.0 L min⁻¹ during all stages, except during atomization, when the flow was stopped for the determination of Cd. For Pb determination, the argon flow rate was kept at 2.0 L min⁻¹ during the atomization stage in order to reduce the sensitivity. Integrated absorbance (peak area) was used exclusively for signal evaluation.

2.2. Reagents and solutions

Analytical grade reagents were used throughout. Distilled, deionized water with a specific resistivity of 18 MΩ cm, from a Milli-Q water purification system (Millipore, Bedford, MA, USA), was used for the preparation of the standard solutions. The nitric acid (Merck, Darmstadt, Germany) used to prepare the aqueous calibration standards was further purified by sub-boiling distillation in a quartz sub-boiling still (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Germany). All containers and glassware were soaked in 1.4 mol L⁻¹ nitric acid for at least 24 h and rinsed three times with deionized water before use.

The lead and cadmium stock standard solutions (1000 mg L⁻¹ in 0.014 mol L⁻¹ nitric acid) were both from Merck. The working standard solutions were prepared by serial dilutions of the stock solutions. The mixed palladium and magnesium nitrates modifier solution was prepared from stock solutions: 10.0 ± 0.2 g L⁻¹ Pd in 15% (v/v) HNO₃ (Merck, Germany), 10.0 ± 0.2 g L⁻¹ Mg in 17% (v/v) HNO₃ (Merck) and Triton X-100 (Union Carbide). The final concentration of the modifier solution was 0.5 g L⁻¹ Pd + 0.3 g L⁻¹ Mg + 0.05% Triton X-100; 10 µL of the mixed modifier solution was injected prior to each determination.

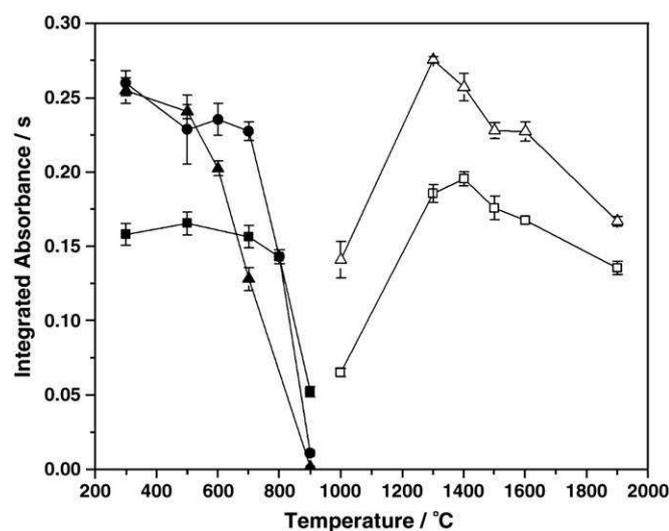


Fig. 1. Pyrolysis (full symbols) and atomization curves for cadmium; atomization temperature for pyrolysis curves: $T_a = 1600$ °C; pyrolysis temperature for atomization curves: $T_p = 700$ °C; (▲) CRM EC681K without chemical modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; (●) CRM EC681K with 5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; (■) 10 ng Cd in 10 µL of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ with 5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier; (△) CRM EC681K with 5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier; integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample (□) 10 ng Cd in 10 µL of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ with 5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier.

Table 1

Graphite furnace temperature program for the determination of cadmium and lead in polymer samples.

Stage	Temperature (°C)	Ramp (°C s ⁻¹)	Hold time (s)	Gas flow rate (L min ⁻¹)
Drying 1	110	10	20	2
Drying 2	150	10	20	2
Pyrolysis	700 ^a , 1000 ^b	50 ^a , 300 ^b	40 ^a , 30 ^b	2
Atomization	1500 ^a , 2200 ^b	FP ^a , 1000 ^b	6 ^a , 5 ^b	0 ^a , 2 ^b
Cleaning	2400	1000	4	2

^a Conditions for Cd.

^b Conditions for Pb.

2.3. Samples and reference materials

The types of WEEE polymer samples chosen were housing polymers, such as mouse, covering of thread of mouse, covering of black thread, keyboard, cell phone, remote control, disk and green polymer. The exact type and composition of the investigated polymers have not been analyzed.

The following low-density polyethylene certified reference materials (CRM) were used for method validation: EC681K and EC680K (both from the European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium). The CRM were used to establish the optimum parameters for the graphite furnace temperature program in Table 1.

2.4. Sample preparation

The samples were ground for 5–8 min in a Micro-Mill A 11 Basic (IKA-Werke, Staufen, Germany). During the grinding stage liquid nitrogen was used to facilitate the operation and to reach the desired granulometry. Subsequently, polymer samples were dried at 65 ± 5 °C for 3 h. After cooling, the samples were sieved through a 250- μ m polyester sieve and kept in a closed plastic vial until they were analyzed. The sample mass, weighed directly onto the SS platforms and introduced into the graphite furnace for SS-GF AAS, was between

about 0.1 and 4.0 mg for Cd and between 0.1 and 0.6 mg for the determination of Pb. As the actual sample mass was different for each measurement the integrated absorbance obtained in each measurement was 'normalized' for an appropriate sample mass for comparison.

3. Results and discussion

3.1. Method development for the determination of Cd

All optimization experiments were carried out using CRM EC681K. Due to the high concentration of Cd in this CRM the secondary analytical line at 326.1 nm has been used, which has been found to be about a factor of 700 less sensitive than the primary resonance line at 228.8 nm. Pyrolysis and atomization curves for Cd in an aqueous standard solution and in the CRM are shown in Fig. 1. Pyrolysis curves have been established for the CRM with and without a chemical modifier and for cadmium standard solutions only with modifier. The chemical modifier, 10 μ L of a solution containing 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 was dried for 45 s before the sample was weighed onto the platform, as this procedure resulted in better precision. The integrated absorbance values for the CRM in Fig. 1 have been normalized for a sample mass of 0.1 mg. Without a chemical modifier cadmium losses were observed for the CRM at pyrolysis temperatures above 500 °C. With the chemical modifier, cadmium was stable up to 700 °C in the CRM and in the aqueous standard. The atomization curves were established only in the presence of the modifier. The highest integrated absorbance values were obtained at 1300 °C and 1400 °C for the CRM and the aqueous standard, respectively; however, an atomization temperature of 1500 °C has been chosen because the shape of the atomization signal was more uniform and the baseline more stable. Under these conditions the atomization signals for the aqueous standard and the CRM were also quite similar, indicating that calibration against aqueous standards might be feasible.

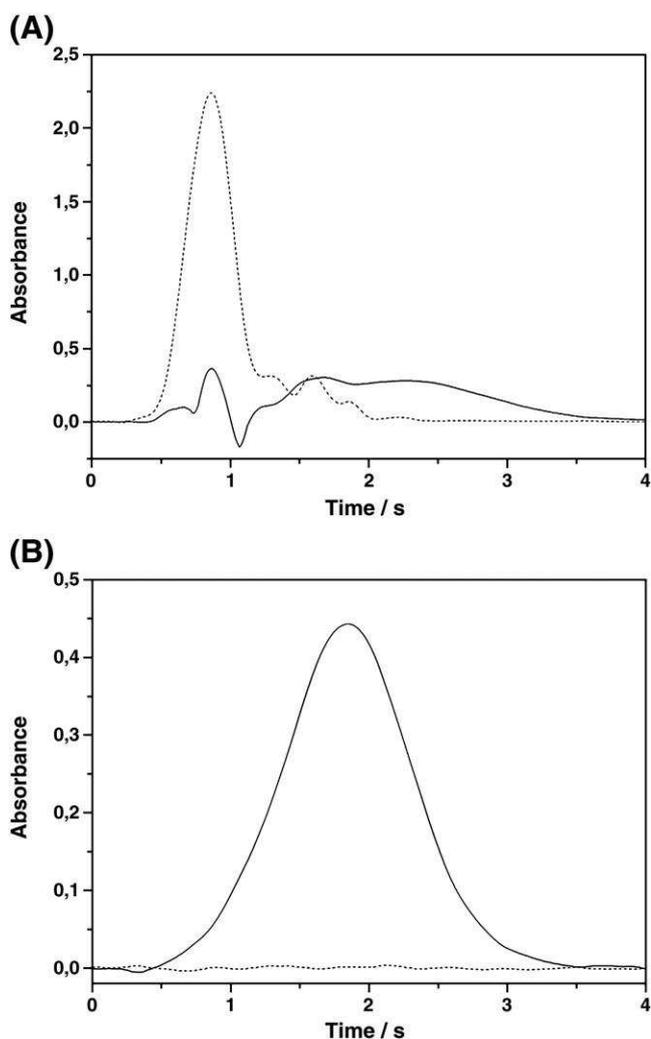


Fig. 2. Absorbance signals for Cd (full line) and background (broken line) in CRM EC681K in the presence of 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier using an atomization temperature of 1600 °C; (A) 0.221 mg CRM, pyrolysis temperature: 500 °C; (B) 0.223 mg CRM, pyrolysis temperature: 700 °C.

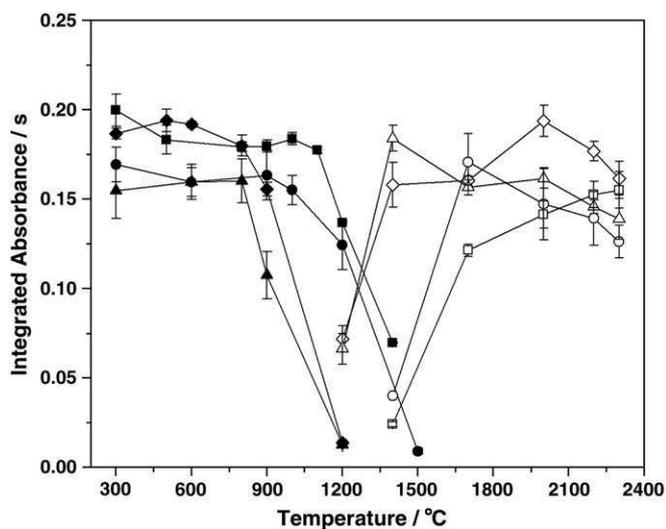


Fig. 3. Pyrolysis (full symbols) and atomization curves (open symbols) for lead; atomization temperature for pyrolysis curves: $T_a = 2000$ °C; (\blacktriangle) CRM EC681K without modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; (\bullet) CRM EC681K with 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; (\blacksquare) 8 ng Pb in 10 μ L of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ with 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier; (\blacklozenge) 8 ng Pb in 10 μ L of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ without chemical modifier; (\square) 8 ng Pb in 10 μ L of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ with 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier; pyrolysis temperature $T_p = 900$ °C; (\circ) CRM EC681K with 5 μ g Pd + 3 μ g Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; pyrolysis temperature $T_p = 900$ °C (\diamond) 8 ng Pb in 10 μ L of 0.014 mol L⁻¹ HNO₃ without modifier, pyrolysis temperature $T_p = 500$ °C and (\triangle) CRM EC681K without modifier, integrated absorbance normalized for 0.1 mg of sample; pyrolysis temperature $T_p = 500$ °C.

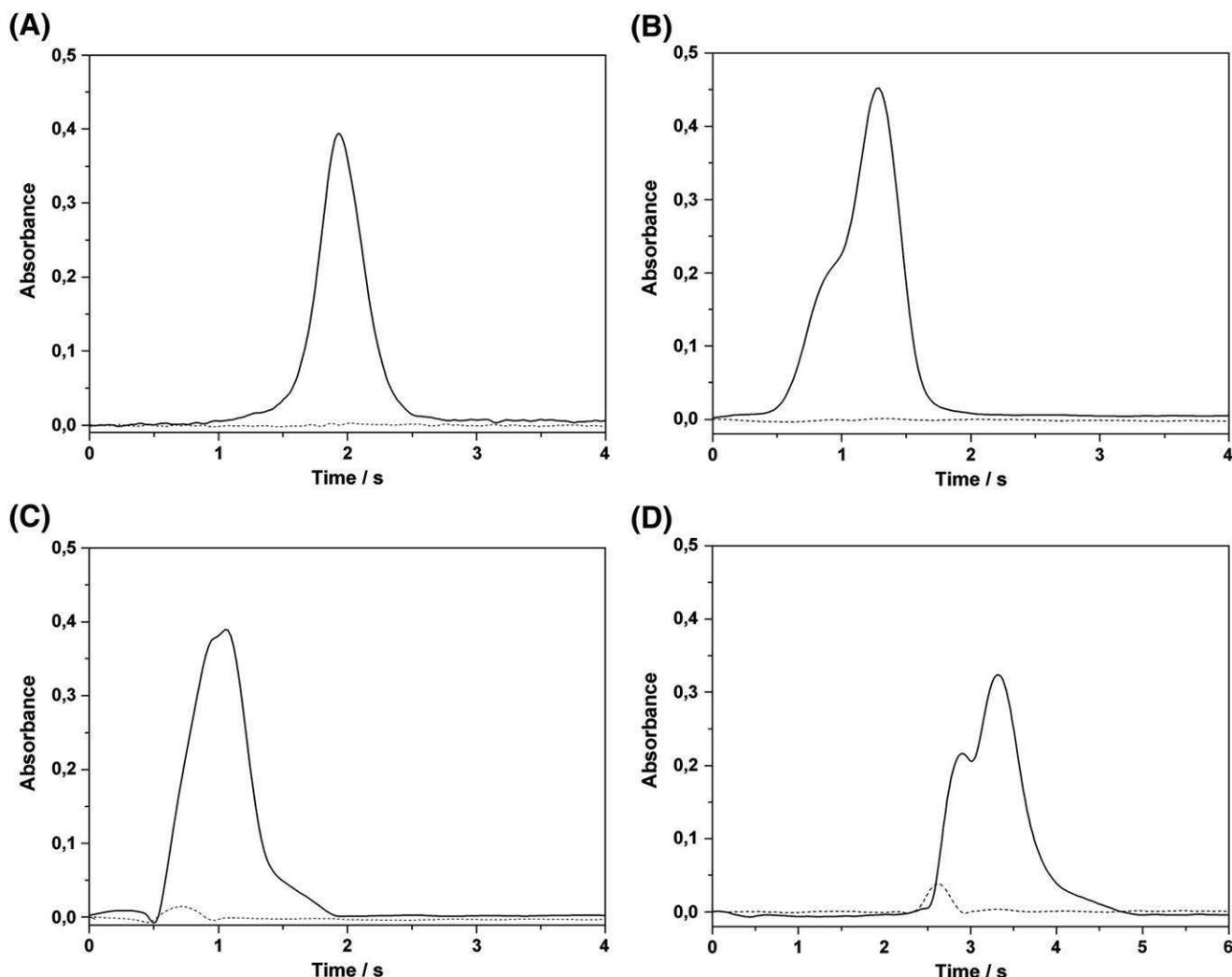


Fig. 4. Absorbance signals for Pb (full line) and background (broken line) for CRM EC681K without and with 5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier. (A) 0.190 mg CRM with modifier; T_p : 1000 °C; T_a : 2200 °C; (B) 0.280 mg CRM with modifier; T_p : 1000 °C; T_a : 2000 °C; (C) 0.152 mg CRM without modifier; T_p : 500 °C; T_a : 2200 °C; (D) 0.183 mg CRM without modifier; T_p : 500 °C; T_a : 2000 °C.

Fig. 2 shows the peak shapes for the CRM at pyrolysis temperatures of 500 and 700 °C, both in the presence of the modifier. High background appears when a pyrolysis temperature of only 500 °C is used, showing that the polymer matrix could not be removed efficiently; this also resulted in significant signal distortion and overcorrection. When a pyrolysis temperature of 700 °C was used, the peak had a symmetric shape and did not show any background absorption, indicating the removal of most of the polymer matrix. Hence, the addition of a chemical modifier was considered mandatory, and a pyrolysis temperature of 700 °C has been chosen for all further investigations.

For the determination of cadmium in samples with low analyte content the most sensitive analytical line at 228.8 nm has been used with the same temperature program that has been developed for the less sensitive wavelength.

3.2. Method development for the determination of Pb

The determination of lead initially has also been investigated without and with the chemical modifier (5 µg Pd + 3 µg Mg + 0.05% (v/v) Triton X-100). In both cases all optimization experiments were carried out using the CRM EC681K and the integrated absorbance was normalized for 0.1 mg of the CRM. The modifier solution was dried for 45 s before the sample was weighed onto the platform. Due to the high concentration of lead in the CRM, it has been decided to employ a flow of

argon of 2.0 L min⁻¹ during the atomization stage in order to decrease the residence time of the atom cloud and reduce the sensitivity.

Fig. 3 shows the pyrolysis and atomization curves for the CRM and an aqueous lead standard with and without chemical modifier. Without a modifier the integrated absorbance was stable up to a pyrolysis temperature of 800 °C for both, the CRM and the lead standard, and up to 1000 °C in the presence of the modifier. Without a chemical modifier the maximum integrated absorbance was already obtained at an atomization temperature of 1400 °C, for both, the lead standard and the CRM. With the chemical modifier the highest integrated absorbance was obtained at 1700 and 2300 °C, for the CRM

Table 2
Figures of merit for the determination of Cd in polymers samples.

Parameter	Cadmium	
	$\lambda = 326.1 \text{ nm}^a$	$\lambda = 228.8 \text{ nm}^a$
LOD	0.1 mg kg ⁻¹	0.7 µg kg ⁻¹
LOQ	0.4 mg kg ⁻¹	2.5 µg kg ⁻¹
m_0	276 pg	0.4 pg
Regression equation	$A = -0.0017 + 0.0159 m(\text{ng})$	$A = 0.0624 + 0.00948 m(\text{pg})$
Correlation coefficient R	0.9975	0.9981

^a LOD and LOQ calculated for 3.0 mg of sample.

Table 3
Figures of merit for the determination of Pb in polymers samples.

Parameter	Lead	
	With gas flow ^a	Without gas flow ^b
LOD	0.6 mg kg ⁻¹	22 µg kg ⁻¹
LOQ	1.9 mg kg ⁻¹	72 µg kg ⁻¹
<i>m</i> ₀	280 pg	10 pg
Regression equation	A = -0.0067 + 0.0118 m (ng)	A = 0.0259 + 0.4151 m (ng)
Correlation coefficient <i>R</i>	0.9990	0.9979

^a LOD and LOQ calculated for 1.0 mg of sample.

^b LOD and LOQ calculated for 1.5 mg of sample.

and the standard, respectively. Peak shapes and background absorption, which are shown in Fig. 4A–D for the different conditions, have also been considered when choosing the furnace conditions. The atomization signal in Fig. 4A, using the chemical modifier and an atomization temperature of 2200 °C clearly showed the best profile and the lowest background, so that these conditions have been chosen for all future experiments.

3.3. Figures of merit

The figures of merit for the determination of cadmium and lead in polymer samples using SS-GF AAS are summarized in Tables 2 and 3. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were calculated as three and ten times the standard deviation of 10 measurements of a blank divided by the slope of the calibration curve. The blank measurements were carried out according to the “zero mass response” technique [24], introducing repeatedly a SS platform containing only the modifier mixture and running a full atomization cycle. The characteristic mass (*m*₀) is defined as the mass of analyte corresponding to an integrated absorbance of 0.0044 s.

The figures of merit for cadmium at both wavelengths, 326.1 and 228.8 nm, are shown in Table 2. The characteristic mass obtained for cadmium at 228.8 nm was 0.4 pg, which is slightly better than the value reported by the manufacturer (0.6 pg). The LOD and LOQ are higher than those reported in literature [25], but they are more than two orders of magnitude lower than the limits of 100 mg kg⁻¹ Cd allowed by the directive RoHS, even using the less sensitive line.

Table 3 compares the figures of merit that have been obtained for lead with modifier, with and without gas flow. The figures of merit with gas flow during the atomization stage are about a factor of 30 higher than those obtained for lead without flow gas. The figures of merit obtained with modifier and without gas flow are in agreement with values reported by the manufacturer and the literature [26].

3.4. Validation of the methods

The results found for Cd and Pb in the CRM using aqueous standards for calibration are summarized in Table 4; they are not significantly different from the certified values based on a Student *t*-test at the 95% confidence level. This also demonstrates that cadmium and lead in polymer samples can be directly determined using calibration against aqueous standards.

Table 4
Cadmium and lead determinations in certified reference material (CRM) using SS-GF AAS and calibration against aqueous standards (*n* = 6).

CRM	Cd (mg kg ⁻¹) λ = 326.1 nm		Pb (mg kg ⁻¹)	
	Certified	Found	Certified	Found
EC681K	137 ± 4	147 ± 4	98 ± 6	98 ± 3
EC680K	19.6 ± 1.3	23 ± 1	13.6 ± 0.5	13 ± 0.4

Table 5
Results found for cadmium determination in polymer samples by SS-GF AAS (*n* = 6).

Sample	Cd λ = 326.1 nm (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	Cd λ = 228.8 nm (µg kg ⁻¹)	RSD (%)
Mouse	4.5 ± 0.3	5.7	–	–
Gray cable coating of mouse	3.2 ± 0.8	24	–	–
Keyboard	<0.4	–	5.7 ± 0.5	9
Disk	<0.4	–	141 ± 10	7
Mobile phone	<0.4	–	<2.5	–
Remote control	<0.4	–	7 ± 1	19
Green polymer	<0.4	–	<1	–

Table 6
Results found for lead determination in polymer samples by SS-GF AAS (*n* = 6).

Sample	Pb (mg kg ⁻¹)	RSD (%)
Mouse	29 ± 1 ^a	2.5
Black cable coating	35 ± 4 ^a	11
Keyboard	0.136 ± 0.013 ^b	9
Disk	0.284 ± 0.030 ^b	11
Mobile phone	0.316 ± 0.019 ^b	6
Remote control	0.152 ± 0.017 ^b	11
Green polymer	<0.072 ^b	–

^a With gas flow.

^b Without gas flow.

3.5. Analysis of polymer samples

The proposed methods have been applied for the determination of cadmium and lead in seven WEEE polymer samples, as shown in Tables 5 and 6. Two samples had a Cd content in the mg kg⁻¹ range that could be determined using the less sensitive line at 326.1 nm; however, the concentration was well below the limits allowed by the directive RoHS of 100 mg kg⁻¹ Cd. The other five samples had a Cd content below the LOQ of 0.4 mg kg⁻¹ Cd at this wavelength and were analyzed using the main resonance line at 228.8 nm. Only three samples had a Cd concentration above the LOQ of 2.4 µg kg⁻¹ of this line; no Cd at all could be detected in the green polymer.

Similar to the situation with Cd, only two samples had Pb content in the mg kg⁻¹ range, but well below the limit of 1000 mg kg⁻¹ set by the directive RoHS. All the other samples had a Pb content lower than the LOQ of 1.9 mg kg⁻¹ of the method with gas flow in the atomization stage, and have therefore been determined with gas stop during atomization. Similar to Cd, no Pb could be detected in the green polymer.

The relatively high RSD values found for some measurements can be attributed to the small sample mass introduced in to the atomizer and the non-uniform distribution of the analyte in the analyzed samples.

4. Conclusion

The results show that the methods developed in this work, using SS-GF AAS, provided accurate results for the determination of cadmium and lead in polymer samples of WEEE using aqueous standards for calibration. Both methods are fast, simple and sensitive, with LOD and LOQ far below the maximum limits allowed by RoHS, 100 and 1000 mg kg⁻¹ for cadmium and lead respectively. All analyzed samples showed lead and cadmium concentrations below the RoHS limits. SS-GF AAS showed to be well suited as a fast and reliable screening method within the RoHS directive.

Acknowledgements

The authors are grateful to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) for financial support. A.T.

Duarte, M.B. Dessuy, M.M Silva, M.G.R. Vale and B. Welz have research scholarships from CNPq.

References

- [1] Y. Barba-Gutiérrez, B. Adenso-Díaz, M. Hopp, An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation, *Resources Conserv. Recycling* 52 (2008) 481–495.
- [2] J.D. Weidenhamer, M.L. Clement, Leaded electronic waste is a possible source material for lead-contaminated jewelry, *Chemosphere* 69 (2007) 1111–1115.
- [3] J. Cui, E. Forsberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *J. Hazard. Mater.* 99 (2003) 243–263.
- [4] European Commission, Directive 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Official J. European Union* L37 (2003) 24–38.
- [5] A.S. Vázquez, J.M. Costa-Fernandez, J.R. Encinar, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Bromine determination in polymers by inductively coupled plasma-mass spectrometry and its potential for fast first screening of brominated flame retardants in polymers and paintings, *Anal. Chim. Acta* 623 (2008) 140–145.
- [6] European Commission, Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), *Official J. European Union* L37 (2003) 19–23.
- [7] P. Cusack, T. Perrett, The EU RoHS Directive and its implications for the plastics industry, *Plast. Addit. Compd.* 8 (2006) 46–49.
- [8] G. Scott, 'Green' polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000) 1–7.
- [9] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 576–602.
- [10] T. Ernst, R. Popp, R. van Eldik, Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications, *Talanta* 53 (2000) 347–357.
- [11] J. Wolkosa, Safeguarding the environment — XRF analysis of heavy metals in polyethylene, *Plast. Addit. Compd.* 7 (2005) 36–39.
- [12] I. Schrijver, M. Aramendia, L. Vincze, M. Resano, A. Dumoulin, F. Vanhaecke, Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1185–1194.
- [13] M. Resano, J. Briceño, M.A. Belarra, Direct determination of Hg in polymers by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry: a comparison of the performance of line source and continuum source instrumentation, *Spectrochim Acta, Part B* 64 (2009) 520–529.
- [14] I. Schrijver, M. Aramendia, M. Resano, A. Dumoulin, F. Vanhaecke, Novel strategies for rapid trace element analysis of polyamide by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. Dissolution in an organic solvent versus direct solid sampling approaches, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 500–507.
- [15] M. Resano, M.A. Belarra, J.R. Castillo, F. Vanhaecke, Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383–1388.
- [16] J. Diemer, K.G. Heumann, Development of an ICP-IDMS method for accurate routine analyses of toxic heavy metals in polyolefins and comparison with results by TI-IDMS, *Fresen. J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103–108.
- [17] C. Mans, S. Hanning, C. Simons, A. Wegner, A. Janßen, M. Kreyensmidt, Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 116–122.
- [18] K. Bichinho, G.P. Pires, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, C.R. Wolf, Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 599–604.
- [19] I.C.F. Damin, M.B. Dessuy, T.S. Castilhos, M.M. Silva, M.G.R. Vale, B. Welz, D.A. Katskov, Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 530–536.
- [20] M.G.R. Vale, N. Oleszczuk, W.N.L. dos Santos, Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry—a critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377–400.
- [21] B. Welz, M.G.R. Vale, D.L.G. Borges, U. Heitmann, Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 2085–2095.
- [22] W.J. Rühl, Cadmium in polymers — product control in the automobile industry *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 710–712.
- [23] M.A. Belarra, I. Lavilla, J.M. Anzano, J.R. Castillo, Rapid determination of lead by analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1075–1078.
- [24] U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Heidelberg, 1988.
- [25] R.G.O. Araujo, N. Oleszczuk, R.T. Rampazzo, P.A. Costa, M.M. Silva, M.G.R. Vale, B. Welz, S.L.C. Ferreira, Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 77 (2008) 400–406.
- [26] B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edn. Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1999.