

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

GABRIELA MACIEL FUZINA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DECOMPOSIÇÃO DE
POLÍMERO E PRÉ-POLÍMERO DE POLIETILENO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA
POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
ZIRCÔNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Porto Alegre

2022

GABRIELA MACIEL FUZINA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DECOMPOSIÇÃO DE
POLÍMERO E PRÉ-POLÍMERO DE POLIETILENO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA
POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
ZIRCÔNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

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

Orientadora: Juliana Severo Fagundes Pereira

Co-orientadora: Maila Noeli Cardoso Agostini

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Fuzina, Gabriela Maciel

Desenvolvimento de metodologia para decomposição de polímero e pré-polímero de polietileno por via úmida assistida por radiação micro-ondas para posterior determinação de zircônio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado / Gabriela Maciel Fuzina. -- 2022.

51 f.

Orientadora: Juliana Severo Fagundes Pereira.

Coorientadora: Maila Noeli Cardoso Agostini.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Polietileno. 2. MW-AD. 3. ICP OES. 4. Zircônio. I. Pereira, Juliana Severo Fagundes, orient. II. Agostini, Maila Noeli Cardoso, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente me abençoando e me dando forças para seguir em frente.

A minha família, em especial a minha mãe, Geni, por ser incansável para me apoiar e dar o suporte necessário, principalmente nos momentos em que pensei que não conseguiria, ela estava sempre ao meu lado me dando força e mostrando que sou capaz.

A Prof^a. Dr^a. Juliana Severo Fagundes Pereira por ter aceitado me orientar, compartilhado comigo seu conhecimento e sua experiência, sem medir esforços em me ajudar e fazer com que esse trabalho fosse realizado da melhor maneira.

Aos meus colegas da Braskem, especialmente a minha líder e co-orientadora Maila Agostini e ao meu líder Fernando Silveira, obrigada por toda dedicação e incentivo, além de todo o esforço para que esse projeto fosse realizado, sem o apoio de todos, isso não teria sido possível.

Agradeço também, aos meus amigos que tornaram essa jornada mais fácil, compartilhando tantos momentos bons e alguns nem tanto. Em especial, agradeço ao Thiago Gonçalves, por todo apoio e carinho, e por ser compreensivo na minha ausência e à Ana Paula Hoffman, por todo apoio e incentivo principalmente nos momentos difíceis.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para o preparo de amostra de pré-polímero e polímero de polietileno (PE) visando a posterior determinação de Zr por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foi otimizado o método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD), onde foi investigada a massa de amostra e o programa de aquecimento utilizado. Os resultados de Zr obtidos após a decomposição de diferentes massas de amostra foram concordantes (ANOVA, nível de confiança de 95%). Após a otimização do método de MW-AD, foram decompostas até 300 mg de pré-polímero e até 400 mg de polímero de PE utilizando 6 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de HCl concentrado. As soluções finais apresentaram teor de carbono residual (RCC) inferior a 17,6% e 6,2% para pré-polímero e polímero, respectivamente. Os métodos foram considerados adequados para a decomposição dos dois tipos de amostras e as soluções finais obtidas foram adequadas para a determinação de Zr por ICP OES, sem causar interferências pela concentração de carbono final em solução. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos para Zr nas amostras de pré-polímero foram de 0,22 e 2,20 mg kg⁻¹, respectivamente. Para polímero foram obtidos LD e LQ de 0,11 e 1,10 mg kg⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: polímero, pré-polímero, polietileno, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, Zr, ICP OES.

ABSTRACT

In this work, a methodology was developed for sample preparation of polyethylene (PE) pre-polymer and polymer sample for subsequent determination of Zr by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The microwave-assisted digestion (MW-AD) method was optimized where the sample mass and the heating program used were investigated. The results obtained for Zr after decomposition of different sample masses were in agreement (ANOVA, 95% confidence level). After the optimization of the MW-AD method, up to 300 mg of PE prepolymer and up to 400 mg of PE polymer were decomposed using 6 mL of concentrated HNO₃ and 1 mL of concentrated HCl. Final solutions presented residual carbon content (RCC) lower than 17.6% and 6.2% for prepolymer and polymer, respectively. The method developed was considered suitable for digestion of both types of samples and final solutions obtained were suitable for the determination of Zr by ICP OES, without causing interference due to the carbon concentration in solution. The limits of detection (LOD) and of quantification (LOQ) obtained for Zr in the prepolymer samples were 0.22 and 2.20 mg kg⁻¹, respectively. For polymer, LOD and LOQ of 0.11 and 1.10 mg kg⁻¹ were obtained, respectively.

Keywords: polymer, prepolymer, polyethylene, microwave-assisted digestion, Zr, ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura genérica de um composto de metalloceno, onde M é um metal de transição; L é a ponte; R é um ligante. O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.....	18
Figura 2 - Número de publicações encontradas na literatura usando como palavras-chave “microwave and digestion” (total 5079 artigos). Pesquisa na base de dados do Web of Science (ISI Web of Knowledge) em 12/03/2022.....	23
Figura 3 - Frasco de digestão com membrana de ruptura.....	27
Figura 4 - Transição de um elétron entre camadas eletrônicas (a) electrón absorvendo energia e saltando de um estado de menor energia para um estado de maior energia. (b) electrón retornando para um estado de menor energia emitindo radiação eletromagnética.....	28
Figura 5 - Representação esquemática de um equipamento de ICP-OES.....	29
Figura 6 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando frascos de quartzo.....	36
Figura 7 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando frascos de quartzo.....	36
Figura 8 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de TFM®.....	37
Figura 9 - Teor de RCC e RA após decomposição de diferentes massas de pré-polímero de PE por MW-AD nos frascos de quartzo. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 2.....	38
Figura 10 - Teor de RCC e RA após decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD nos frascos de quartzo e TFM®. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 2.....	39
Figura 11 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 400 mg de polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de quartzo.....	40
Figura 12 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 400 mg de polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de TFM®.....	41
Figura 13 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE utilizando os vasos de quartzo. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 4.....	42

Figura 14 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE de vasos de quartzo e TFM®. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 4..43

Figura 15 – Influência da adição de padrão de carbono da intensidade do sinal analítico na análise de ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.....45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições operacionais empregadas nas determinações por ICP OES...	33
Tabela 2 – Condições operacionais dos programas de aquecimento do forno micro-ondas.....	34
Tabela 3 - Resultados das determinações de Zr por ICP OES após a decomposição das amostras de pré-polímero e polímero de PE (concentração em mg kg ⁻¹).....	44
Tabela 4 – Limites de detecção e quantificação obtidos por MW-AD e determinação por ICP OES.....	44
Tabela 5 - Condições finais dos métodos otimizados para decomposição e determinação de Zr nas amostras de polímero e pré-polímero de PE.....	46
Tabela 6 - Dados estimados de custo com reagentes e tempo de execução para preparo da amostra e determinação de elementos.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CRM	Material de referência certificado, do inglês, " <i>Certified Reference Material</i> "
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, " <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> "
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês, " <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> "
GF ASS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês " <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> "
NAA	Análise por ativação de nêutrons, do inglês " <i>Neutron Activation Analysis</i> "
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MIC	Combustão iniciada por micro-ondas, do inglês " <i>microwave-induced combustion</i> "
MW-AD	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, " <i>microwave-assisted digestion</i> "
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PET	Tereftalato de polietileno
PP	Polipropileno

PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
RA	Acidez residual, do inglês, " <i>residual acidity</i> "
RCC	Teor de carbono residual, do inglês, " <i>residual carbon content</i> ".
TFM®	Politetrafluoroetileno modificado
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês " <i>X-ray fluorescence spectrometry</i> "

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 POLÍMEROS	16
2.1.1 Catalisadores empregados na produção de polietileno e polipropileno ...	17
2.1.2 Pré-polímeros	19
2.1.3 Determinação de elementos traço em polímeros	20
2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS	20
2.2.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD)	22
2.3 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM POLÍMEROS ...	27
2.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	28
3 OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GERAL.....	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. AMOSTRAS, MATERIAIS E REAGENTES	32
4.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	32
4.3. PREPARO DE AMOSTRAS	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS POR DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS	35
5.1.1 Pré-polímeros	35
5.1.1 Polímeros	40
5.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POR ICP OES.....	43
5.3 ANÁLISE DE CUSTOS	46
6 CONCLUSÕES	49

8 REFERÊNCIAS	50
----------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

O consumo de plástico está cada vez mais presente em nossas vidas e conseqüentemente seu estudo também. Foram produzidos 367 milhões de toneladas de plásticos no ano de 2020 no mundo, segundo a Associação Europeia dos Produtores de Plásticos. A maior parte dos materiais produzidos são do tipo poliolefinas (polietileno e polipropileno), sendo que os setores de embalagens e construção civil representam a maior aplicação do mercado de plástico.

Para a produção de polietileno em escala industrial, destacam-se os catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos que possuem elevada produtividade. Esses catalisadores são baseados em compostos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII, geralmente Zr e Ti. Na indústria de polímeros, a pré-polimerização é um método bastante utilizado e visa não só um aumento da taxa de polimerização como também uma melhora na morfologia das partículas do catalisador e conseqüentemente do polímero.

Para a indústria petroquímica, a determinação de teores residuais de elementos em polímeros e pré-polímeros é fundamental não só para calcular a atividade do catalisador, como também permite um melhor acompanhamento e estudo da polimerização como um todo, desde as etapas iniciais do processo até a obtenção do produto final. Sendo assim, é um importante parâmetro de controle de qualidade dos processos industriais. Outros aspectos importantes pelos quais deve-se quantificar e controlar os teores de resíduos catalíticos nas matrizes poliméricas são a estabilidade química do produto comercial, visto a presença destes nos polímeros pode afetar suas propriedades e também diminuir o desempenho do produto.

Previamente à etapa de determinação de elementos químicos é necessário que seja empregada uma etapa de preparo de amostras e, geralmente, as técnicas utilizadas para determinação requerem a introdução das amostras na forma de soluções. O preparo de amostras é uma etapa crítica, com maior demanda de tempo e incidência de erros como a perda de elementos e contaminação. Sendo assim, a escolha do método para o preparo da amostra é fundamental e depende de diversos fatores como da natureza da amostra, do elemento a ser determinado e sua concentração, da precisão e da exatidão desejadas e eficiência de decomposição.

Sendo assim, os métodos de decomposição empregando a radiação micro-ondas são de grande vantagem pois, são atingidas temperaturas mais elevadas garantindo maior eficiência de decomposição, perdas por volatilização e contaminação de analitos são minimizadas com uso de sistemas fechados e uma menor quantidade de reagentes é necessária. A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando sistema fechado tem sido amplamente utilizada para o preparo de amostras de polímeros. Esse tipo de decomposição permite uma alta eficiência de digestão resultando em baixos teores de carbono residual (RCC) e baixa acidez residual (RA), evitando esses possíveis interferentes na etapa posterior de determinação.

A determinação de elementos químicos em polímeros pode ser realizada através de diversos métodos. Entre os mais utilizados estão espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), análise de ativação de nêutrons instrumental (INAA) e emissão óptica de plasma indutivamente acoplado ou espectrometria de massa (ICP OES/MS). A utilização da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) após o método de digestão úmida de amostras poliméricas tem como vantagem apresentar baixos limites de detecção (LD) além da possibilidade de análise multielementar.

Nesse sentido, no presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia para preparo de amostras para a decomposição de polímero e pré-polímero de polietileno (PE) empregando a técnica de MW-AD para posterior determinação de elementos através do emprego da técnica de ICP OES.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas constituídas por unidades menores, os monômeros. Os monômeros podem ser iguais ou diferentes e passam por um processo denominado polimerização para se ligarem em uma ordem de milhares de moléculas e formarem os polímeros. Dentre os tipos de polímeros, cabe destacar os plásticos, que são polímeros que podem ser moldados em formas apropriadas, tais como tubos, filmes, fios, tecidos, revestimentos e peças diversas. Os plásticos têm cada vez mais aplicações em diversos setores, pela sua facilidade de produção, trazendo inúmeros benefícios para a sociedade. Em relação ao fim da vida útil e a reciclagem, a indústria aumentou seus esforços para acelerar a circularidade de plásticos. As matérias primas utilizadas na produção de plásticos podem ser de fontes não renováveis, como petróleo, carvão mineral e gás natural, que representam a maior parte da indústria, ou podem ser obtidas de fontes renováveis, que são matérias primas para biopolímeros. (PLASTICSEUROPE, 2021; CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Segundo a Associação Europeia dos Produtores de Plásticos, 367 milhões de toneladas de plásticos foram produzidos no ano de 2020 no mundo, sendo a China o maior produtor, com 32% da produção mundial. Embalagens (40,5%) e construção civil (20,4%) representam a maior aplicação do mercado de plástico. A indústria automotiva (8,8%) ocupa o terceiro maior mercado de uso final. (PLASTICSEUROPE, 2021; CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Dentre os materiais plásticos produzidos, se destacam polietileno (PE) e polipropileno (PP), que juntos, somaram 50% da demanda em 2020. (PLASTICSEUROPE, 2021). O PP apresenta como principais propriedades o baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem e coloração, boa resistência ao impacto, estabilidade térmica e sensibilidade à luz. Este tipo de plástico é utilizado em embalagens de alimentos, brinquedos, tubos, peças automotivas, notas bancárias, material hospitalar esterilizável, etc. O PE apresenta entre suas características, o baixo custo, elevada resistência química, maciez e flexibilidade,

excelentes propriedades isolantes, além de ser tóxico e inodoro. Existem diferentes tipos de PE que se diferenciam pelas condições reacionais e pelo catalisador empregado em seu processo de polimerização. Os principais tipos são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alto peso molecular e apresentam como principal diferença a estrutura molecular. O PEAD é linear e possui alta cristalinidade. O PEBD apresenta uma estrutura molecular ramificada, com muitas cadeias laterais, incluindo até ramificações em ramificações, o que influencia na redução da sua cristalinidade. Já o PEBDL possui ramificações curtas distribuídas mais ou menos uniformemente ao longo da cadeia principal e apresenta características intermediárias em relação aos outros dois tipos de PE. (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Devido as diferenças em suas estruturas moleculares, os polietilenos apresentam distintas características e utilidades. O PEBD é utilizado em filmes, laminados, recipientes, embalagens de brinquedos e isolamento de fios. O PEBDL tem aplicação em embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos. Já o PEAD é muito usado em garrafas, brinquedos, filmes, materiais hospitalares, tubos, tanques de combustível automotivos. PE de alto peso molecular tem como finalidade uso em engrenagens, componentes para bombas de líquidos corrosivos, implantes de ossos artificiais. (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

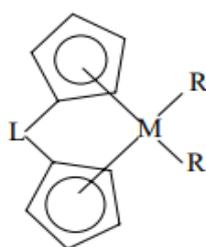
2.1.1 Catalisadores empregados na produção de polietileno e polipropileno

Dentre os catalisadores largamente utilizados na produção de polietileno e polipropileno em escala industrial destacam-se os catalisadores Ziegler-Natta (ZN), que são obtidos a partir de um sal de metal de transição, como tetracloreto de titânio, suportado em um substrato inorgânico, onde os de sílica e de cloreto de magnésio são os suportes mais utilizados. O complexo catalítico ZN, ainda, é formado por compostos organometálicos que funcionam como co-catalisadores, ativando o sistema catalítico.

Outros tipos de catalisadores empregados são os denominados metalocênicos. Estes catalisadores têm adquirido importância industrial já que

representam uma classe de catalisadores extremamente seletiva, eficiente, aplicável a diversos monômeros, possibilitando produzir novos materiais poliméricos. Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII, geralmente Zr e Ti, ligados a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), conforme mostrado na figura 1. (BICHINHO, 2008; CRISTOVÃO, 2009).

Figura 1 - Estrutura genérica de um composto de metaloceno, onde M é um metal de transição; L é a ponte; R é um ligante. O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.



O quadro 1 mostra uma breve comparação entre as principais características dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos.

Quadro 1 – Sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos

Característica	Catalisador Ziegler-Natta	Metalocênicos
Dispersão do sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo
Metal de transição	Ti, V, Cr	Zr, Ti, Hf
Sítios ativos	Múltiplos	Idênticos
Cocatalisador	Alquilalumínio	Aluminoxano ou ânions não coordenantes [12,13]
Microestrutura dos polímeros	Isotática, sindiotática, atática	Talhada sob medida
Polidispersão	Larga	Estreita

Fonte: adaptado de Marques et al. (1998, p. 28).

Devido à alta produtividade e possibilidade de obtenção de polímeros com diferentes propriedades, os catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos são amplamente utilizados na indústria petroquímica tornando-os principais sistemas catalíticos para obtenção de poliolefinas baseados, principalmente, em compostos titanocenos e zirconocenos. A produtividade dos catalisadores depende das condições da reação de polimerização.

2.1.2 Pré-polímeros

A pré-polimerização é um método bastante utilizado na indústria dos polímeros e consiste na polimerização da partícula do catalisador em condições brandas controladas. Consiste no processo de ativação controlado do catalisador com rápida formação de polímero que se deposita na superfície e nos poros do catalisador. O monômero deve, então, adsorver e difundir através desta camada de polímero para alcançar os sítios ativos. Esse método, além de proporcionar um aumento da estabilidade e da taxa de polimerização, pode melhorar significativamente o controle da morfologia da partícula de polímero em crescimento e evitar o aparecimento de pontos de super aquecimento no interior do reator durante a reação de polimerização. No processo de pré-polimerização, a partícula de catalisador não perde sua integridade geral porque os fragmentos individuais são mantidos unidos ao polímero. (LIMA, 2014; MCKENNA; SOARES, 2001)

O estudo de pré-polímeros é fundamental dentro da indústria de plásticos e, conseqüentemente, a determinação de resíduos catalíticos nesses materiais também. Neste sentido, é importante efetuar o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de resíduos de catalisadores, como Ti e Zr, nos pré-polímeros já que através desses resultados é possível avaliar as características do catalisador empregado, controlar a etapa de fragmentação e crescimento do pré-polímero, e conseqüentemente, avaliar o processo de polimerização. Além disso, a determinação de resíduos de catalisadores nos pré-polímeros possibilita calcular a atividade do catalisador, a partir da massa de pré-polímero (g) obtida por massa de catalisador (g) utilizado. O teor de resíduo de catalisador incorporado ao pré-polímero obtido é maior quando comparado ao polímero final.

2.1.3 Determinação de elementos traço em polímeros

A determinação de elementos químicos em materiais poliméricos provenientes do resíduo catalítico e/ou contaminações é necessária para verificar a estabilidade do polímero, já que a presença destes nos polímeros pode afetar suas propriedades e também diminuir o desempenho do produto. Outro aspecto importante associado aos teores residuais de metais em polímeros está relacionado à saúde e à preservação ambiental, já que estes produtos podem ser destinados às indústrias de alimentos (embalagens) e materiais hospitalares.

A decomposição de polímeros pode ser acelerada devido a presença de metais como Fe, Cr, V, Ti ou Al provenientes de resíduos de sistemas catalíticos. Resíduos ácidos de catalisadores, como o Cl, também catalisam a decomposição. Os catalisadores metalocenos, os quais podem proporcionar sistemas catalíticos de alta produtividade, fornecem poliolefinas que apresentam excelente estabilidade oxidativa devido ao reduzido teor metálico residual. (BICHINHO, 2008)

2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

A evolução das técnicas analíticas possibilitou a determinação de elementos-traço, contribuindo para a caracterização e desenvolvimento de novos materiais. Porém, essas técnicas geralmente requerem a introdução das amostras na forma de soluções. Sendo assim, o preparo de amostras é uma etapa crítica e visa converter o analito em uma forma adequada para análise subsequente. Geralmente, é a etapa que demanda mais tempo e susceptível à erros como a perda de elementos e contaminação. A escolha do método para o preparo da amostra depende de diversos fatores como da natureza da amostra, do elemento a ser determinado e sua concentração, da precisão e da exatidão desejadas, do nível de contaminação, reprodutibilidade, eficiência de decomposição, adequação à técnica de análise, tempo requerido e aspectos econômicos. (KRUG, 2019)

Algumas das principais fontes de erros na etapa de preparo de amostra de uma sequência analítica são: contaminação da amostra e/ou solução da amostra por aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante o procedimento analítico; perdas de

elementos ou seus compostos por volatilização; reações químicas incompletas ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, precipitação, troca iônica e formação de complexos e influências da matriz na geração do(s) sinal(is) analítico(s), como atomização incompleta e interferências espectrais. (PEREIRA; KNORR; PEREIRA; MORAES *et al.*, 2011; KRUG; ROCHA, 2019)

A análise elementar em polímeros, pode ser realizada empregando-se diferentes estratégias. Neste sentido, tem se buscado a otimização de técnicas de preparo de amostra que se mostrem adequadas ao tipo de amostra e posterior determinação, com redução no tempo de preparo, redução de reagentes utilizados e de resíduos gerados, ocasionando não só um ganho econômico como na qualidade dos resultados obtidos.

Alam *et al.* propuseram determinar Pb, Cr, Cd, As, Cu e Zn em sacolas plásticas de PE, PVC, HDPE e LDPE. A decomposição das amostras (200 mg) foi feita com HNO₃ e H₂O₂ concentrados por aquecimento condutivo em sistema aberto (chapa de aquecimento) e foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinação dos analitos. Os pesquisadores detectaram que 12 das 36 amostras de sacolas plásticas analisadas apresentaram teores de Pb, Cr, Cd e As superiores aos estabelecidos. (ALAM; YANG; XU, 2019)

Lehtimäki e Väisänen fizeram um estudo comparativo entre a digestão assistida por micro-ondas e digestão em autoclave de pequeno porte para a determinação de As, Cd, Pb, Sb e Zn em materiais de referência certificados de polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila e acrilonitrila butadieno estireno. Para MW-AD foi utilizada uma mistura de 7 mL de HNO₃ e 3 mL de H₂O₂ e para digestão em autoclave foi utilizado 5 mL de HNO₃ concentrado. O método utilizando autoclave aquecida em forno de laboratório com temperatura controlada se mostrou como uma alternativa à digestão de amostras plásticas, apresentando como desvantagem um maior tempo de digestão em comparação com a MW-AD. Após o preparo da amostra, os elementos forma determinados pela técnica de ICP OES. (LEHTIMAKI; VAISANEN, 2017)

Pereira *et al.* trabalharam com métodos de preparação de amostras para digestão de polímeros baseados em combustão induzida por micro-ondas (MIC) e

MW-AD utilizando como mistura ácida HNO₃ e HCl. Após o preparo da amostra, foram determinados Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e ICP OES em amostras de PEBD, PEAD, PP, poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) incolor e verde), poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e nylon 6,6. Os autores obtiveram resultados concordantes com os valores certificados para os dois métodos de decomposição de polímeros, porém, o MIC foi preferível em vista da possibilidade de usar ácidos diluídos e uma maior massa de amostra. (PEREIRA; KNORR; PEREIRA; MORAES *et al.*, 2011)

De maneira geral, os trabalhos citados acima demonstram alguns métodos utilizados para a decomposição de polímeros fazendo uso de ácidos concentrado e de reagente auxiliar para alcançar alta eficiência de decomposição. Em vista disso, o desenvolvimento de métodos que alcancem alta eficiência de decomposição, tem sido cada vez mais discutidos na literatura. A seguir será discutido o método de preparo de amostras empregando a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, que é proposto neste trabalho.

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

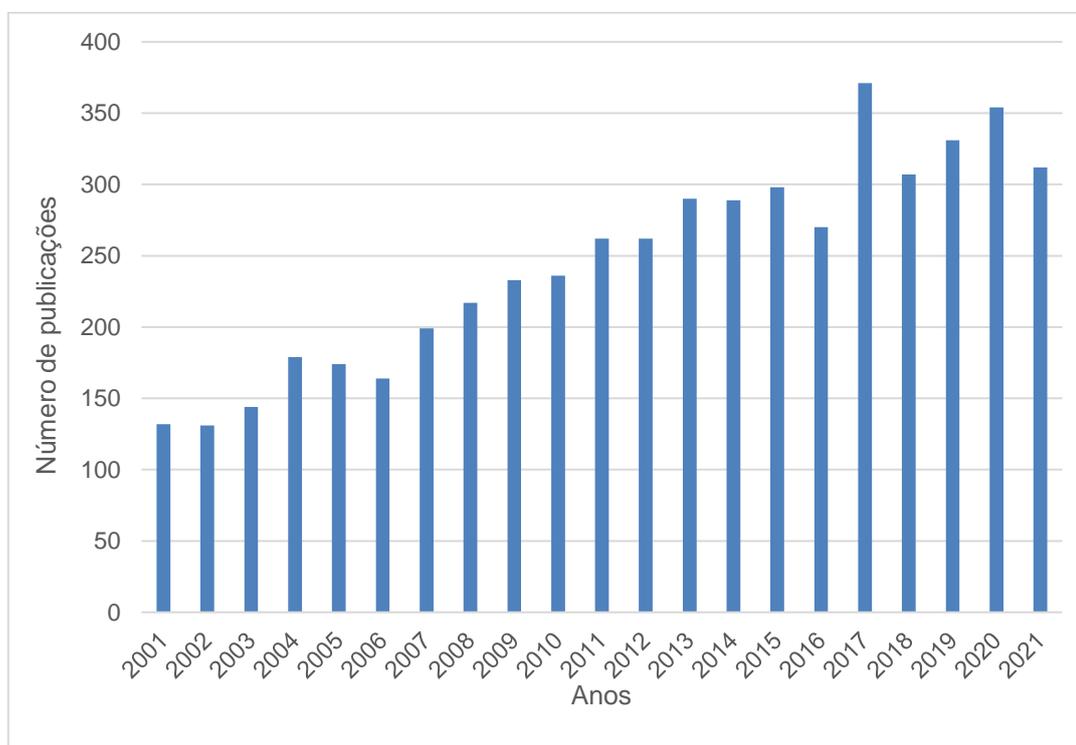
A radiação micro-ondas abrange a região do espectro eletromagnético com frequências entre 300 e 300000 MHz. Este tipo de radiação é capaz de promover agitação das moléculas por meio de rotação dipolar e condução iônica. O aquecimento por radiação micro-ondas é uniforme, rápido e a perda de energia térmica para o ambiente é baixa. Entre as aplicações da radiação micro-ondas como fonte de energia está o aquecimento nos processos de decomposição por via úmida para os mais variados tipos de amostras. (KRUG; ROCHA, 2019)

Os métodos de decomposição empregando a radiação micro-ondas tem se mostrado como um método de preparação de amostras que permite alta eficiência de digestão. Seu uso combinado com frascos fechados apresenta como umas das grandes vantagens deste método, em comparação com a digestão em sistema aberto, as temperaturas de trabalho significativamente mais altas que podem ser alcançadas, obtendo-se eficiência de digestão relativamente alta, resultando em baixos teores de carbono residual e baixa acidez residual. Estas são características importantes dos

digestos para evitar interferências na etapa posterior de determinação. (OLIVEIRA; KRZYZANIAK; PICOLOTO; BOLZAN *et al.*, 2017; PEREIRA; KNORR; PEREIRA; MORAES *et al.*, 2011)

Neste sentido, é possível afirmar que o preparo de amostras com aquecimento por radiação micro-ondas proporciona decomposições mais rápidas, além de seguir recomendações da química verde, principalmente com redução do volume e concentração dos reagentes, bem como minimização da quantidade de resíduos químicos gerados. Na figura 2, está mostrado o número de publicações científicas ao longo de 20 anos com o tema de decomposição com radiação micro-ondas.

Figura 2 - Número de publicações encontradas na literatura usando como palavras-chave “microwave and digestion” (total 5079 artigos). Pesquisa na base de dados do Web of Science (ISI Web of Knowledge) em 12/03/2022.



Conforme podemos ver no gráfico da figura 2, a decomposição por via úmida com radiação micro-ondas é uma técnica cada vez mais explorada, que está diretamente relacionado com uma maior eficiência de decomposição. Os materiais mais empregados nos frascos utilizados para decomposição, de acordo com Hoenig (2001), são o quartzo e politetrafluoretileno (PTFE). Atualmente, já existe o PTFE modificado (TFM[®]) que é o PTFE copolimerizado que introduz uma molécula de

oxigênio e resulta em um material de maior densidade, com menor permeação de gás, superfícies mais lisas e elevada resistência química e térmica. (HOENIG, 2001; KRUG; ROCHA, 2019). Desta forma é possível visualizar a evolução da técnica e a importância do seu estudo.

O mecanismo de aquecimento por radiação micro-ondas envolve a absorção da energia diretamente pelo material que está sendo aquecido. No caso de líquidos, a dissipação da energia micro-ondas ocorre, principalmente, pelos mecanismos de migração iônica e rotação de dipolos. Neste caso, os frascos empregados para a decomposição assistida por radiação micro-ondas devem ser transparentes às mesmas, de tal forma que a radiação seja absorvida apenas pela solução do meio reacional. (KRUG; ROCHA, 2019) As micro-ondas apenas aquecem a fase líquida, enquanto os vapores não absorvem energia micro-ondas. A temperatura da fase de vapor é, portanto, inferior à temperatura da fase líquida e ocorre a condensação de vapor nas paredes frias do vaso. Como resultado, a pressão de vapor real é menor do que a pressão de vapor prevista. Esse tipo de não equilíbrio térmico e dinâmico sustentado é uma vantagem fundamental da tecnologia das micro-ondas, pois temperaturas muito altas (e, por sua vez, tempos de digestão curtos) podem ser alcançadas em pressões relativamente baixas. (MATUSIEWICZ, 2014).

Entre as vantagens que o sistema de decomposição utilizando micro-ondas em sistemas fechados apresenta, está a maior eficiência na decomposição devido ao uso de temperaturas superiores às temperaturas de ebulição dos ácidos, redução do tempo de decomposição e menor perdas de analitos por volatilização quando utilizado sistemas fechados. Além disso, o uso de recipientes fechados minimiza as possibilidades de contaminação e diminui a quantidade de reagentes necessários para converter a amostra em uma solução, tornando-a adequada para a determinação dos elementos de interesse. (KRUG; ROCHA, 2019)

O aumento da pressão está diretamente relacionado ao aumento da temperatura no sistema fechado. O monitoramento em tempo real da pressão e da temperatura permite o controle das etapas do processo de decomposição, possibilitando a otimização do programa, além de proporcionar um aumento da segurança operacional do sistema, prevenindo a ocorrência de explosões. (KRUG; ROCHA, 2019)

Polímeros são uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos para os quais uma mistura de reagentes apropriada deve ser encontrada. Uma abordagem simples com apenas um ácido pode não funcionar. Para melhorar a eficiência da digestão e a eficiência da recuperação do analito, pode-se utilizar uma combinação de ácidos. (ZISCHKA et al, 1998)

O ácido nítrico (HNO_3) é o ácido mineral oxidante mais utilizado pois é facilmente encontrado com elevada pureza. Seu poder oxidante é moderado e este ácido pode ser usado em temperaturas elevadas em sistema fechado. Além disso, os nitratos formados com os metais de modo geral apresentam alta solubilidade em meio aquoso. (HOENIG, 2001)

Quando a amostra contém compostos inorgânicos ou constitui uma substância inorgânica, a adição de HCl melhora a complexação de alguns elementos como Zr. Dessa forma, um exemplo bastante utilizado é a mistura HNO_3/HCl . (HOENIG, 2001)

Basicamente, a velocidade de reação e a eficiência de decomposição da amostra podem ser melhoradas por um aumento de temperatura. No sistema fechado, a temperatura no recipiente depende da mistura de reagentes e da quantidade de produtos gasosos formados durante o processo de decomposição. Para materiais plásticos mistos, deve-se atingir o potencial máximo de oxidação e, portanto, a temperatura mais alta possível. Por esta razão, é benéfico executar as digestões na temperatura mais alta permitida pelo projeto do recipiente. Para amostras de difícil de composição, o limite de temperatura do sistema faz uma diferença considerável. Por outro lado, o uso frequente de altas temperaturas pode reduzir a vida útil dos frascos. O objetivo é encontrar um método que seja adequado para análises de rotina e que não resulte em desgaste excessivo dos mesmos.

Uma das desvantagens que os sistemas fechados apresentam é a limitação para digerir massas elevadas de amostra. A pressão interna do frasco é resultado da pressão de vapor do ácido empregado e da pressão resultante dos produtos gasosos gerados nas reações de decomposição, sendo que para materiais orgânicos, o CO_2 é o principal produto gasoso gerado, com pressão parcial proporcional à massa de carbono na amostra. Muitos equipamentos utilizam o monitoramento de um frasco de referência com sensores de temperatura e/ou de pressão para monitoramento da

decomposição em todos os frascos, o que impossibilita a decomposição de amostras com características diferentes em um mesmo ciclo de aquecimento. (KRUG; ROCHA, 2019)

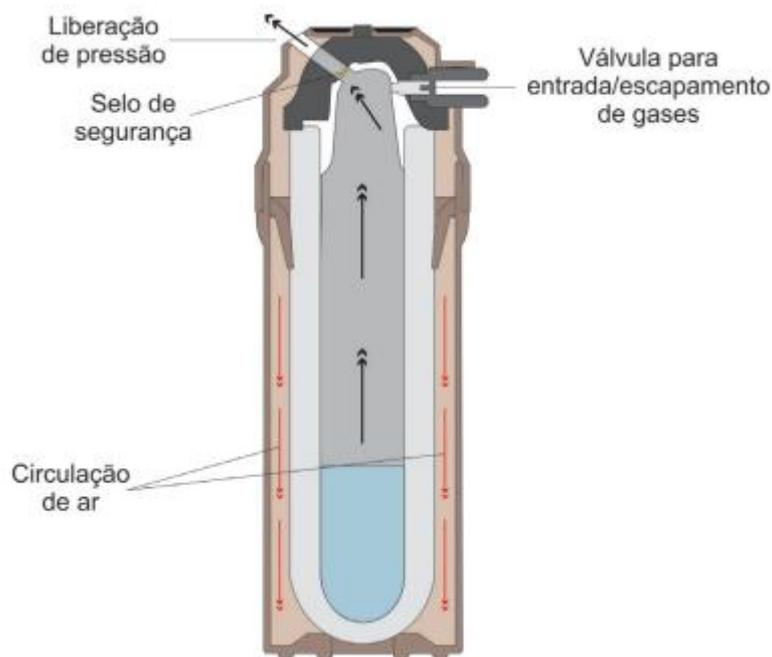
2.2.1.1 Recipientes para decomposição

O PTFE é um fluoropolímero sintético que contém apenas carbono e flúor e é bastante utilizado em frascos para decomposição assistida por radiação micro-ondas. O TFM[®] é o PTFE copolimerizado que introduz uma molécula de oxigênio e resulta em um material de maior densidade com menor permeação de gás. A temperatura de fusão do TFM[®] situa-se entre 320 e 340 °C. O TFM[®] é recomendado pelos fabricantes dos fornos mais modernos, quando se pretende trabalhar com temperaturas mais altas, mas não é recomendável exposição muito longa a essa temperatura. Além disso, diversos materiais como TFM[®] necessitam de recobrimento por Kevlar[®], PEEK ou cerâmica para resistir à pressão sem que ocorra deformação do frasco de reação. (KRUG; ROCHA, 2019)

Outro tipo de frasco muito empregado em fornos de radiação micro-ondas é o quartzo que permite o uso de condições mais drásticas de temperatura e pressão. Nesse caso, é possível atingir pressões e temperaturas de até 80 bar e 280 °C, respectivamente, em operação de rotina (os frascos suportam pressão máxima de até 120 bar). Com esse tipo de frasco, em geral, maior eficiência de decomposição é obtida, comparativamente ao frasco TFM[®]. No entanto, cuidados devem ser observados em relação ao tipo de material digerido, que podem riscar e danificar as paredes dos frascos de quartzo (por exemplo, amostras de plantas com altos teores de sílica e solos). (KRUG; ROCHA, 2019)

Os frascos de decomposição podem ser classificados de acordo com a possibilidade ou não do alívio de pressão excedente durante o ciclo de aquecimento. Em um frasco com membrana de ruptura, figura 3, quando a pressão excede um determinado limite, a tampa do frasco possui uma membrana que rompe imediatamente. A principal desvantagem desse sistema consiste no fato de que a membrana sofre desgaste sucessivo, devendo ser substituída periodicamente. Os frascos utilizados neste trabalho pertencem a essa classificação.

Figura 3 - Frasco de digestão com membrana de ruptura.



2.3 TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM POLÍMEROS

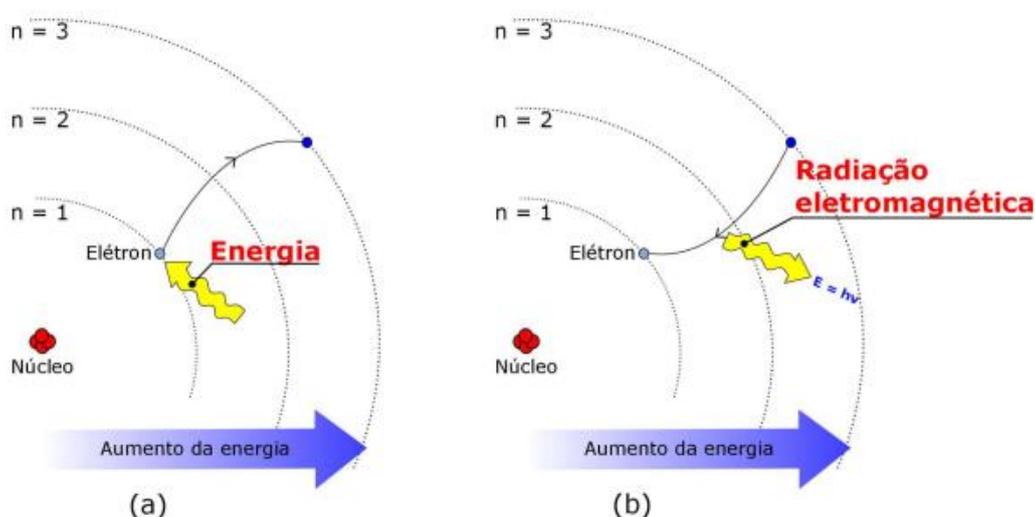
Os métodos mais usados para a determinação de analitos em amostras de polímero são espectrometria de fluorescência de raios-X, análise de ativação de nêutrons instrumental e emissão óptica de plasma indutivamente acoplado ou espectrometria de massa. As técnicas XRF e INAA tem como vantagem serem não destrutivas e utilizarem de amostragem direta de sólidos, minimizando os problemas típicos relacionados à etapa de preparo da amostra e, portanto, podem economizar tempo na análise. Apesar do bom desempenho destas técnicas, problemas relacionados à calibração, a falta de materiais de referência certificados (CRMs) pode reduzir a precisão das medições resultando em maiores limites de detecção do método. A técnica ICP OES se caracteriza por ser multielementar, robusta e com ampla faixa linear, possui maior sensibilidade e apresenta maiores limites de detecção, quando comparado às técnicas de ICP-MS e a GF AAS. Quando comparada à técnica de ICP-MS, possui menor custo de análise e apresenta menos influência de interferentes da matriz. (LEHTIMAKI; VAISANEN, 2017; PEREIRA; KNORR; PEREIRA; MORAES *et al.*, 2011) Levando em consideração as características de técnicas multielementares com alta sensibilidade, a técnica de ICP

OES terá um destaque, já que foi a técnica analítica escolhida para o presente trabalho.

2.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado tem como princípio quantificar a radiação emitida por um átomo quando este é promovido de um estado de maior energia (excitado) para um estado de menor energia, como pode ser observado na Figura 4. (VIEIRA, 2016)

Figura 4 - Transição de um elétron entre camadas eletrônicas (a) elétron absorvendo energia e saltando de um estado de menor energia para um estado de maior energia. (b) elétron retornando para um estado de menor energia emitindo radiação eletromagnética.



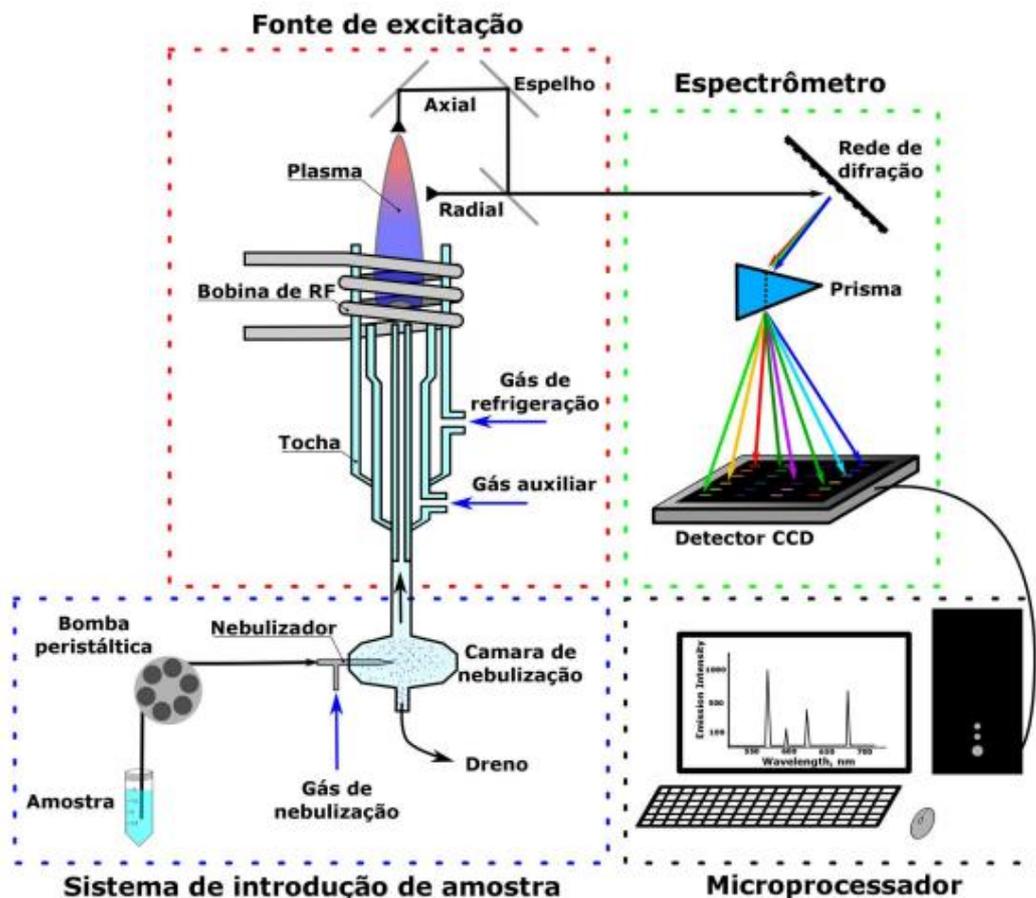
Fonte: VIEIRA, 2016

A radiação emitida depende da diferença de energia entre o estado excitado e o estado inicial. Cada elemento químico possui uma configuração eletrônica diferente dos demais, conseqüentemente, o espectro de emissão de cada elemento é único. (VIEIRA, 2016)

Os átomos (e íons) no estado excitado são formados por um plasma que é acoplado indutivamente à uma bobina de indução. As vantagens do plasma indutivamente acoplado incluem alta temperatura, longos tempos de residência, presença de poucas ou nenhuma espécie molecular, poucas interferências de ionização. (SNEDDON; VINCENT, 2008)

Os equipamentos de ICP OES são compostos basicamente por um gerador de potência de rádio frequência, um nebulizador pneumático associado a uma câmara de nebulização, uma tocha (onde é formado o plasma), um sistema de dispersão da radiação luminosa, um detector e um computador para aquisição e processamento dos dados. Um esquema dos principais componentes de um equipamento de ICP OES pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática de um equipamento de ICP-OES.



Fonte: (VIEIRA, 2016)

O sistema de introdução de amostras consiste em um ponto fundamental para equipamentos de ICP OES. Dependendo dos aspectos analíticos de interesse, como complexidade da matriz da amostra e o solvente utilizado, diferentes sistemas podem ser empregados. Sistemas que requerem maior sensibilidade exigem a aplicação de câmaras ciclônicas e nebulizadores do tipo concêntrico.

A amostra, preferencialmente como uma solução aquosa, é introduzida no ICP por meio de um nebulizador que converte a solução em um aerossol, passando pela câmara de nebulização que separa uma pequena fração contendo as gotas menores para serem introduzidas no plasma. Apenas gotas menores que 10 μm são transportadas com eficiência até o plasma, as gotas maiores são condensadas na câmara de nebulização e descartadas por um dreno. As gotas selecionadas vão para o plasma, que com sua alta temperatura, estimada em cerca de 8.000– 10.000 K, é capaz de fazer a dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização e ionização, promovendo a excitação dos constituintes da amostra. (SNEDDON; VINCENT, 2008)

A região analítica é aquela onde ocorre a emissão atômica e iônica. A zona analítica no plasma pode ser observada por dois modos, visão axial e visão radial. Dependendo das concentrações dos elementos que se deseja quantificar, duas vistas de observação podem ser empregadas em uma determinação. A configuração axial é a mais sensível que a radial, cerca de 5 a 10 vezes. A grande vantagem de se trabalhar com duas vistas de observação em um mesmo método consiste no fato de se eliminar a necessidade de reanálise devido às diferentes faixas de trabalho, reduzindo o tempo necessário para o preparo de amostras e obtenção dos resultados, além de minimizar os custos referentes à operação do equipamento.

Depois de excitados, os átomos e íons emitem suas radiações características que são coletadas por um dispositivo, que as separam por comprimento de onda. A radiação detectada é transformada em sinal analítico, cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração de cada elemento na amostra, tornando a técnica seletiva e específica para muitos elementos. (CORREIA, 2014)

Por se tratar de uma técnica multielementar, capaz de determinar elementos refratários com boa sensibilidade, a análise utilizando ICP OES se apresenta como uma ótima alternativa na determinação de elementos-traço e conseqüentemente na determinação de resíduo catalítico em materiais poliméricos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia de preparo de amostras para decomposição de polímero e pré-polímero de polietileno baseadas nas técnicas de decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) e posterior determinação de elementos químicos, importante parâmetro de controle na indústria de polímeros, utilizando técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Desenvolver método de decomposição assistida por radiação micro-ondas para as amostras polímero e pré-polímero de PE;
- 2) Comparar o método MW-AD para as amostras polímero e pré-polímero de PE utilizando frascos de quartzo e TFM®;
- 3) Determinar zircônio nas amostras de polímero e pré-polímero de PE utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;
- 4) Determinar os limites de detecção e quantificação para zircônio obtidos por MW-AD e determinação por ICP OES.
- 5) Analisar os custos e o tempo de execução do método utilizado para decomposição e determinação de zircônio das amostras polímero e pré-polímero de PE.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAS, MATERIAIS E REAGENTES

As amostras de polímero e pré-polímero foram obtidas por polimerização em reatores de bancada.

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água purificada (com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C), em sistema Milli-Q® modelo Integral 5 (Millipore).

Para a digestão das amostras foram empregados ácido nítrico 65% (m/m) (Merck) e ácido clorídrico 37% (m/m) (Merck).

Para a determinação da acidez residual, uma solução de hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich) 0,1 mol L⁻¹ foi preparada e previamente padronizada contra padrão primário de biftalato de potássio P.A. (Synth).

Para a determinação de elementos-traço, as soluções utilizadas para calibração do instrumento ICP OES foram preparadas por meio da diluição apropriada de soluções padrão monoelementares na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Merck) em água e acidificadas a 20% (v/v) HNO₃ e 3,33% (v/v) HCl.

Para a análise de carbono residual, também utilizando a ICP OES, as soluções padrão de carbono (10 – 1000 mg L⁻¹) foram preparadas a partir do sal de hidrogenoftalato de potássio P.A. (Synth), diluídas em água e acidificadas a 20% (v/v) HNO₃ e 3,33% (v/v) HCl.

Foi utilizado como padrão interno nas determinações por ICP OES, uma solução de ítrio (1000 mg L⁻¹, Merck), sendo esta adicionada às soluções de calibração e soluções das amostras na concentração final de 1,0 mg L⁻¹.

4.2. INSTRUMENTAÇÃO

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica digital com precisão de 0,0001 g e com capacidade máxima de 210 g, modelo AL204 (Mettler-Toledo).

Um forno de micro-ondas MultiwavePRO (Anton Paar, software 3.20.10645.6) foi utilizado para decompor as amostras no estudo da técnica de MW-AD, com potência máxima de 1800 W. O equipamento foi utilizado com os rotores NXQ80 e

NXF100. Ambos os rotores têm capacidade para 8 frascos, porém foram utilizados apenas 4 frascos em cada programa de decomposição. O primeiro, equipado com frascos de quartzo, cujo volume interno é de 80 mL, temperatura máxima de 280 °C e pressão máxima de 80 bar. O segundo, equipado com frascos de TFM[®], com volume interno de 100 mL, temperatura máxima de 260 °C e pressão máxima de 60 bar.

Um titulador automático 808 Titrand (Methrom, modelo 6.0430.100) equipado com uma bureta de 20 mL, agitador automático (801 Stirrer) e eletrodo de pH combinado foi utilizado para titulação em meio aquoso para a determinação da acidez residual nas soluções decompostas.

A determinação dos elementos traço e o teor de carbono residual em solução foi realizada utilizando o equipamento ICP OES Optima 8300 (Perkin Elmer), operando nas condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais empregadas nas determinações por ICP OES.

Parâmetros operacionais	Condições empregadas
Potência aplicada (W)	1400
Vista de observação do plasma	Axial
Gás de purga	Argônio
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	10
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,70
Nebulizador	Meinhard
Câmara de nebulização	Ciclônica
Elementos	Linhas de emissão (nm)
Zr	343,823
C	193,030

Fonte: Autor, 2022.

4.3. PREPARO DE AMOSTRAS

Para a decomposição das amostras por MW-AD, as mesmas foram pesadas por diferença para dentro dos frascos de quartzo ou TFM[®]. Para as amostras de pré-polímero e polímeros foram realizados testes com massas entre 100 e 300 mg e entre 200 e 400 mg, respectivamente. Para as duas amostras foi utilizada a mesma mistura ácida, 6 mL de HNO₃ concentrado (14 mol L⁻¹) e 1 mL de HCl concentrado (10 mol L⁻¹), conforme recomendação do fabricante para amostra de PE. Os frascos foram fechados após a adição dos reagentes, introduzidos no rotor e este foi conduzido ao equipamento e submetido ao programa de decomposição. Na tabela 2, é possível observar o programa de aquecimento em 3 etapas utilizado. Após o término da digestão, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e diluídos para 30 mL com água deionizada.

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

Etapa	Condições de operação	
	POLÍMERO PE	PRÉ-POLÍMERO PE
Rampa de potência	20 min para atingir 500 W	10 min para atingir 500 W
Patamar de potência	500 W por 15 min	500 W por 15 min
Resfriamento	Até 70 °C	Até 70 °C

Fonte: Autor, 2022.

O fluxo de exaustão foi mantido em 60 m³ h⁻¹ durante a etapa de aquecimento e durante a etapa de resfriamento foi elevado para 125 m³ h⁻¹. As pressões máximas de trabalho foram de 60 e 80 bar para os frascos de TFM[®] e quartzo, respectivamente, e a taxa de aumento de pressão foi mantida em 0,3 bar s⁻¹. As temperaturas limites utilizadas nos programas foram de 260 °C para os frascos de TFM[®] e de 280 °C para os frascos de quartzo.

Após cada decomposição, os frascos foram descontaminados com 8 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e submetidos ao programa de aquecimento de acordo com as recomendações do fabricante, conforme segue: 900 W durante 20 minutos (rampa de 5 minutos e permanência de 15 minutos).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS POR DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

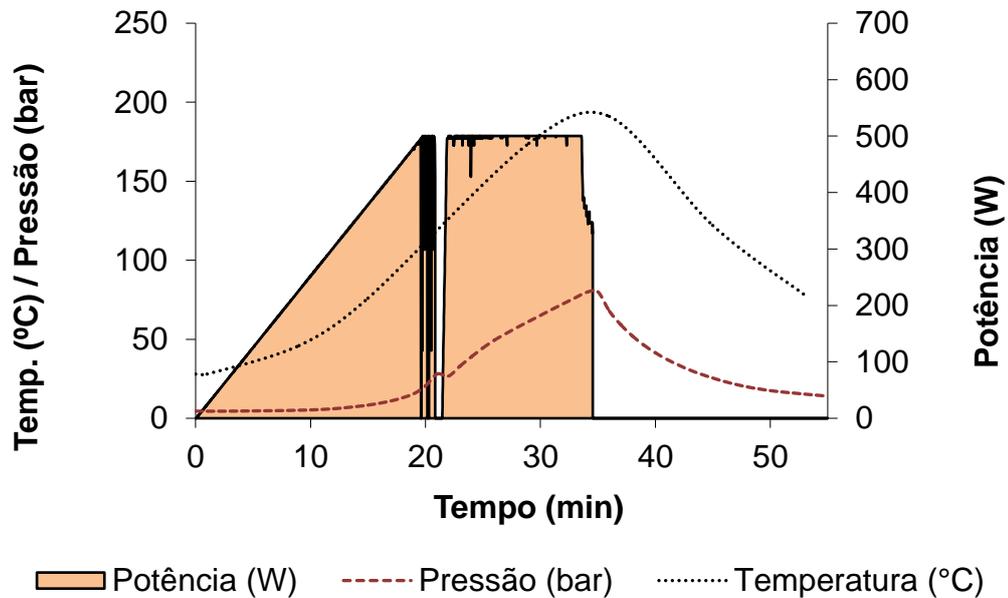
5.1.1 Pré-polímeros

Levando-se em consideração que as amostras de pré-polímeros de polietileno possuem um maior teor de elementos provenientes de resíduo catalítico quando comparadas com as amostras de polímero, foram realizados testes para a avaliação e otimização da decomposição utilizando massas entre 100 e 300 mg de amostra.

Utilizando-se testes prévios para a decomposição de amostras reativas e as recomendações do fabricante, iniciou-se os testes variando-se a massa das amostras e um programa de aquecimento com uma maior rampa até se atingir a potência de trabalho. Desta forma, foi feita a decomposição de 100, 200 e 300 mg de pré-polímero utilizando a mistura ácida de 6 mL de HNO₃ concentrado (14 mol L⁻¹) e 1 mL de HCl concentrado (10 mol L⁻¹) e programa de aquecimento de 500 W durante 35 minutos, rampa de 20 minutos e permanência de 15 minutos. Após as decomposições, foi observado que o perfil do programa de aquecimento para a decomposição de 300 mg de amostra apresentou sucessivas interrupções da potência devido a taxa limite de pressão ter sido excedida (0,3 bar s⁻¹). Por esta razão, e levando em consideração que a decomposição de 200 mg de pré-polímero já seria suficiente para quantificar o analito por ICP OES, optou-se por otimizar o método utilizando 200 mg de amostra.

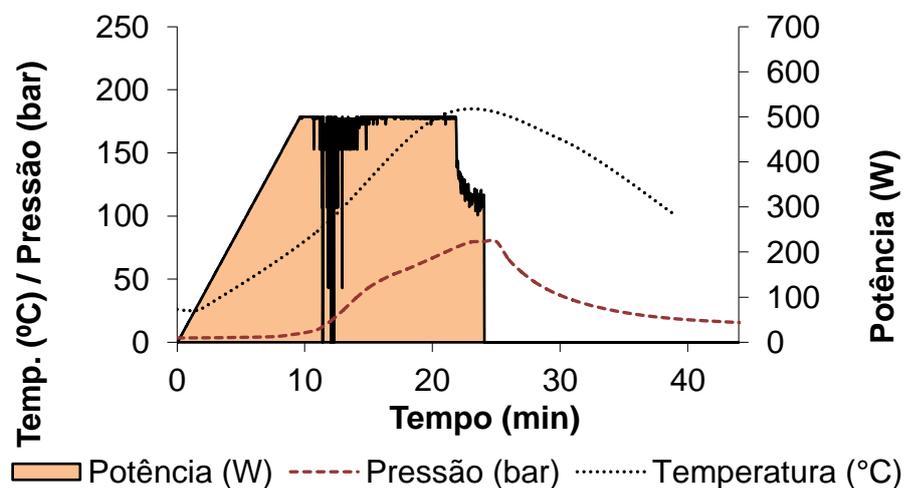
Na figura 6, é possível observar o programa de aquecimento com rampa de potência de 20 min até 500 W e permanência de 15 minuto para 200 mg de amostra. Neste programa, quando a reação atinge aproximadamente 115 °C há um rápido aumento da taxa de pressão, excedendo a taxa limite, fazendo com que a potência de radiação micro-ondas seja interrompida e o controle da reação mantido. Foi utilizada uma baixa taxa de limite de aumento de pressão, de 0,3 bar s⁻¹, para se manter a integridade do equipamento e dos frascos, evitando reações descontroladas e conseqüentemente, possíveis explosões e danos aos frascos.

Figura 6 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando frascos de quartzo.



Devido ao perfil controlado do programa de aquecimento para a decomposição de 200 mg de amostra e visando uma redução no tempo de análise, foi avaliada a redução no tempo de aquecimento. Para isso, o tempo de aquecimento foi reduzido de 35 min para 25 min. O perfil do programa de aquecimento com a redução do tempo apresentou menos interrupções da potência e pode ser observado na figura 7.

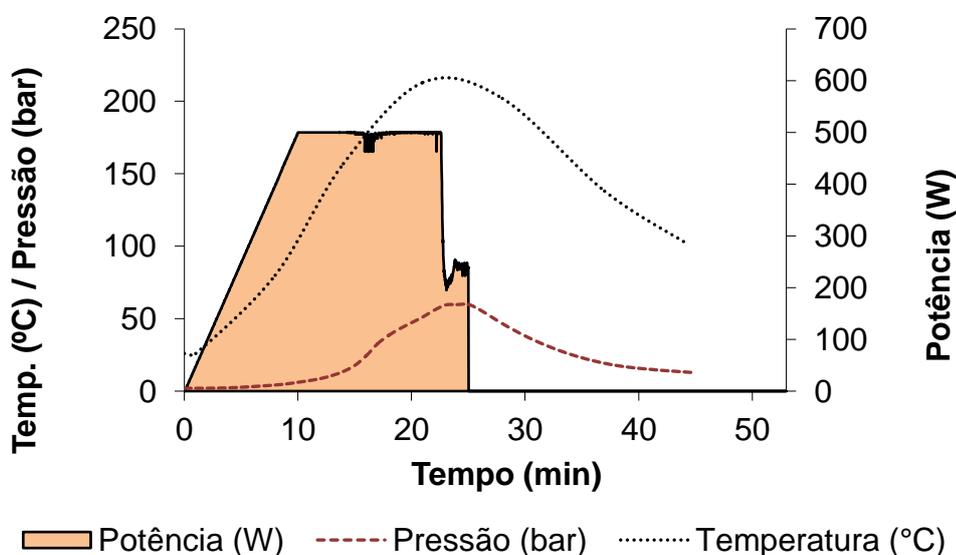
Figura 7 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando frascos de quartzo.



Para os frascos de quartzo, em todos os testes, a pressão máxima do sistema de 80 bar foi atingida apenas no final do programa de aquecimento e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 200 °C.

Definiu-se então, como melhor condição para o programa de aquecimento empregando os frascos de quartzo, a decomposição de 200 mg da amostra de pré-polímero em um programa de aquecimento utilizando 500 W de potência por 25 minutos (rampa de 10 minutos e permanência de 15 minutos). Depois de definida esta condição, foi realizado um teste utilizando os frascos de TFM[®]. O programa de aquecimento utilizando os frascos de TFM[®] pode ser observado na figura 8.

Figura 8 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de TFM[®].



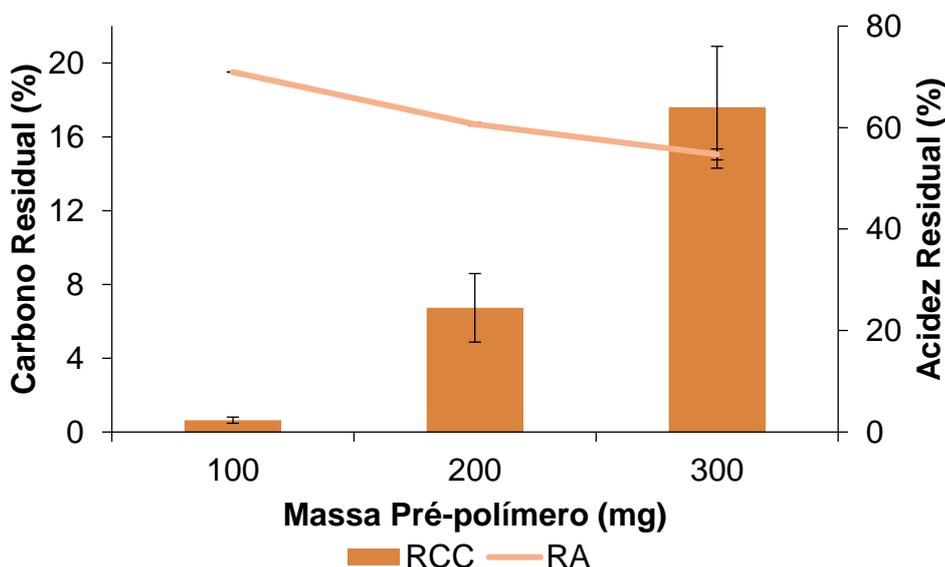
É possível observar que utilizando que os programas de decomposição obtidos para ambos os frascos ficaram semelhantes, porém, para os frascos de TFM[®], as interrupções na potência aconteceram apenas no final do programa quando a pressão já estava próxima a pressão máxima de 60 bar e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 225 °C. Essa diferença no comportamento dos programas se deve ao fato de que para os frascos de quartzo o aumento na taxa de pressão foi maior, o que faz com que haja mais interrupções na potência aplicada e conseqüentemente, é atingida uma menor temperatura nos frascos. Como a eficiência da decomposição está diretamente relacionada com a temperatura de reação, é esperado que alcançando temperaturas mais elevadas a decomposição seja mais eficiente. De qualquer maneira ambos sistemas podem ser empregados tendo em

vista que as reações foram controladas. Além disso, não foram observadas diferenças no aspecto das soluções digeridas pelos dois sistemas.

A determinação do teor de carbono residual é um parâmetro importante que permite avaliar a eficiência do processo de digestão, pois representa a quantidade de carbono que se encontra solúvel no digerido final em relação à quantidade de carbono que havia originalmente na matriz. Sendo assim, baixos teores de carbono residual são desejados após digestão da amostra. A análise do teor de acidez residual é outro importante parâmetro de avaliação da eficiência de decomposição.

Foram realizadas análises de RCC e RA em todas as soluções obtidas nos estudos feitos com as amostras de pré-polímero nos frascos de quartzo e os resultados estão apresentados na Figura 9.

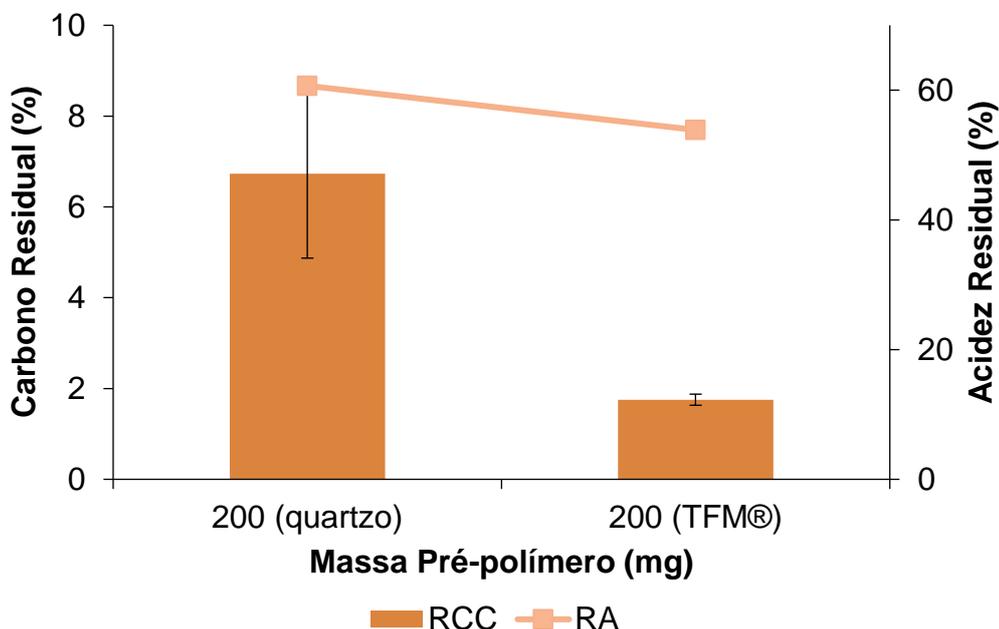
Figura 9 - Teor de RCC e RA após decomposição de diferentes massas de pré-polímero de PE por MW-AD nos frascos de quartzo. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 2$.



De acordo com os dados observados na Figura 9, pode-se notar que houve uma redução nos valores de acidez residual à medida que a massa de amostra aumentou. Isto está relacionado ao fato de que é necessário um maior consumo de ácido para oxidação da matéria orgânica. Ainda que os valores de RCC tenham aumentado quando massas maiores de amostras foram decompostas, o RCC para

uma massa de 300 mg de pré-polímero foi de 17,60% (917 mg L⁻¹ de C em solução), o que demonstra a elevada eficiência do método de decomposição.

Figura 10 - Teor de RCC e RA após decomposição de 200 mg de pré-polímero de PE por MW-AD nos frascos de quartzo e TFM®. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 2.



Já na figura 10, é possível observar que a decomposição utilizando os frascos de TFM®, para uma mesma quantidade de amostra, apresentou menores valores de RA e RCC, quando comparado com os valores obtidos utilizando os frascos de quartzo, o que demonstra que este método de decomposição foi mais eficiente. Isto pode ser explicado devido à maior temperatura atingida no programa de decomposição utilizando os frascos de TFM®.

Tanto os frascos de TFM® quanto os de quartzo se mostraram eficiente para a decomposição das amostras. Esses materiais têm absorvidade às micro-ondas muito reduzida. Os frascos de TFM® necessitam da utilização de uma capa de cerâmica externa ao frasco que ajuda a manter a sua integridade. Porém, essa capa de cerâmica pode absorver os vapores ácidos provenientes da decomposição fazendo com que ela deixe de ser “transparente” as radiações micro-ondas e também sofra aquecimento durante o programa de decomposição. A deformação mecânica dos frascos de decomposição de PTFE é considerada desprezível, quando são utilizadas temperaturas menores que 240°C. Acima desse valor a deformação aumenta com a temperatura, tornando mais difícil manter os frascos vedados. Devido ao aquecimento

da cerâmica, foi observado que em alguns programas de decomposição o frasco de TFM® sofreu deformações.

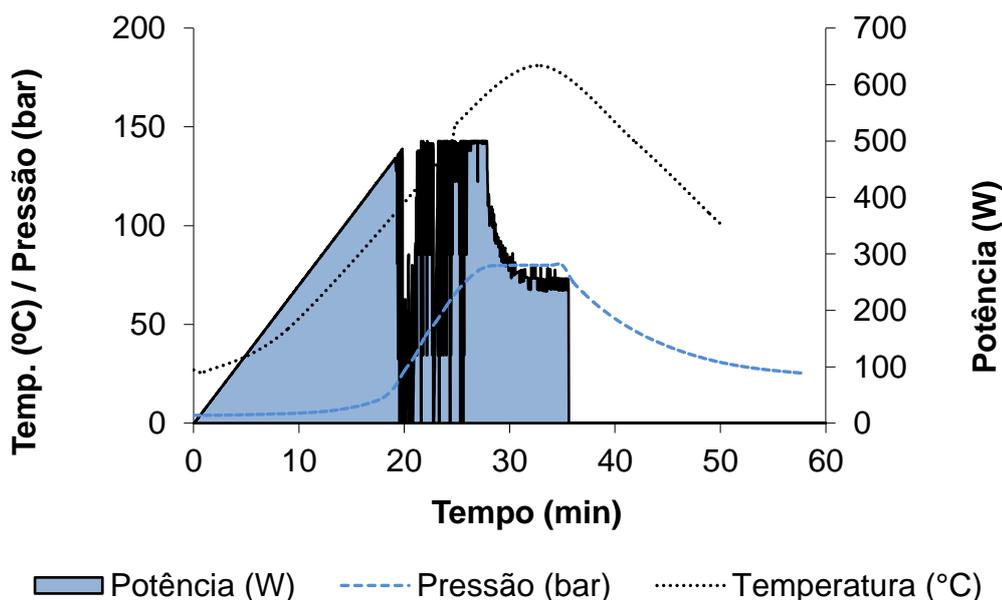
Além desses inconvenientes encontrados na utilização dos frascos de TFM®, os frascos de quartzo apresentam como vantagem uma maior pressão de trabalho, o que favorece a decomposição da amostra, e a obtenção de menores brancos analíticos.

5.1.1 Polímeros

As amostras de polímeros de polietileno possuem um menor teor de elementos provenientes de resíduo catalítico, quando comparadas com as amostras de pré-polímeros, por esta razão, foram realizados testes utilizando maior quantidade de massa de amostra.

Na figura 11, podemos observar o programa de decomposição obtido utilizando 400 mg de amostra de polímero de PE.

Figura 11 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 400 mg de polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de quartzo.

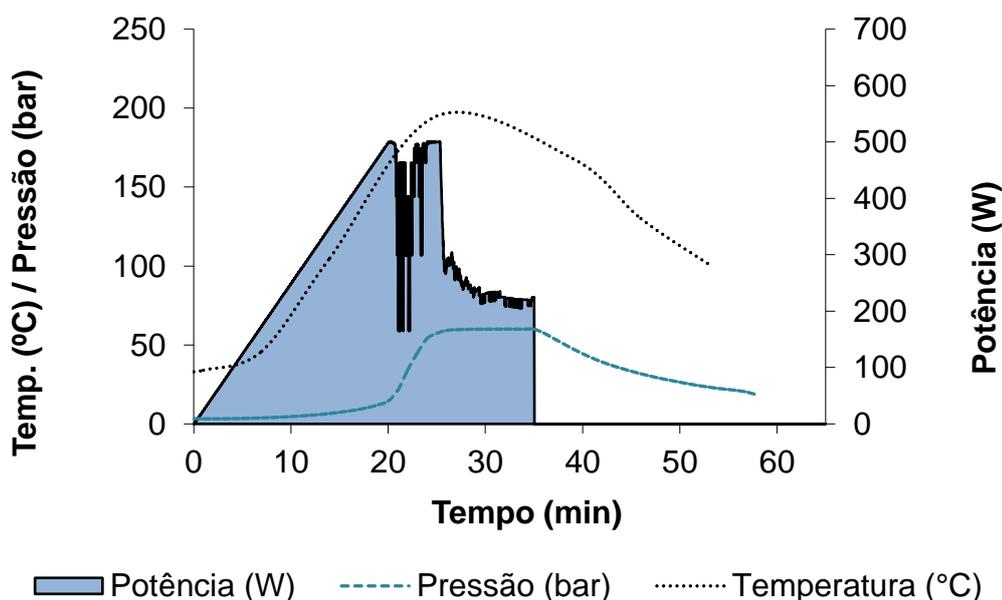


De forma semelhante ao comportamento obtido na decomposição da amostra de pré-polímero, quando a reação atinge aproximadamente 115 °C há um rápido aumento da taxa de pressão, excedendo a taxa limite, fazendo com que haja sucessivas interrupções na potência aplicada. Se analisarmos o gráfico entre 20 e 30

min, podemos verificar que a pressão da reação dobra neste pequeno período de tempo. Devido a este rápido aumento da pressão apresentado neste experimento e pensando na segurança e integridade do sistema, não foram avaliadas maiores massas de amostra. Além disso, massas de 400 mg de amostra foram identificadas como suficientes para a determinação do resíduo catalítico presente em polímeros. A pressão máxima do sistema de 80 bar foi atingida apenas no final do programa de aquecimento e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 180 °C, para os frascos de quartzo.

De forma análoga ao procedimento utilizado para amostras de pré-polímero, uma vez estabelecida a melhor condição para o programa de aquecimento utilizando os frascos de quartzo, foi realizado um teste utilizando os frascos de TFM[®]. O programa de aquecimento utilizando os frascos de TFM[®] pode ser observado na figura 12.

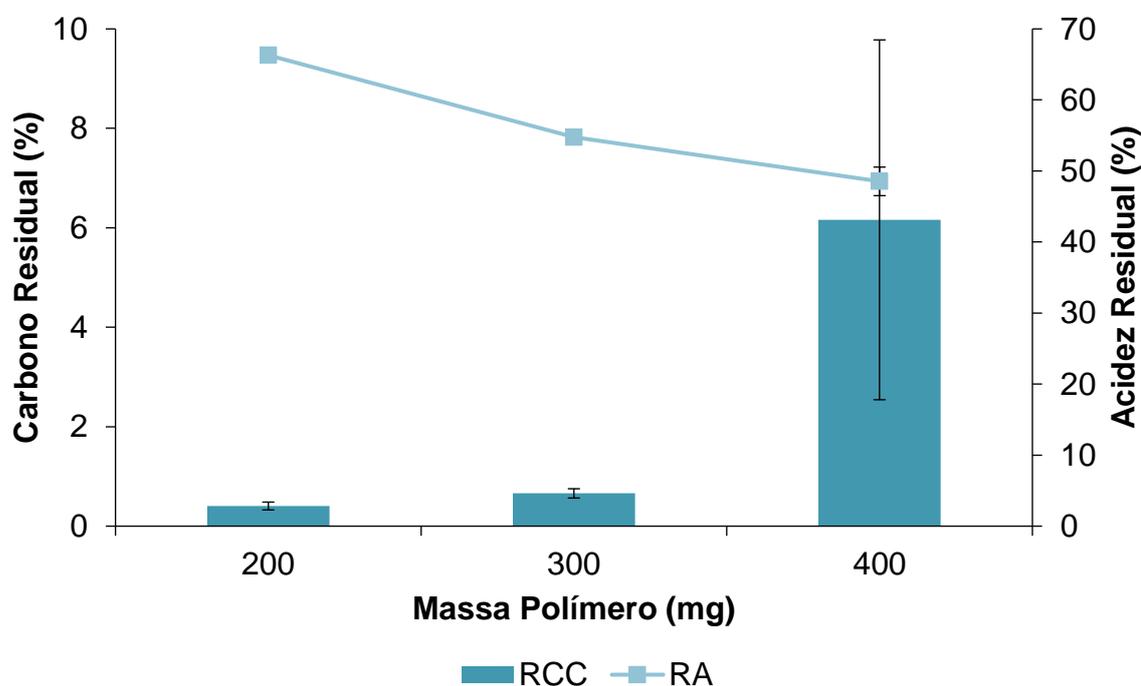
Figura 12 - Perfis de pressão, temperatura e potência da decomposição de 400 mg de polímero de PE por MW-AD utilizando os frascos de TFM[®].



Os programas obtidos utilizando ambos os frascos apresentaram comportamentos semelhantes. Porém, novamente, para os frascos de TFM[®], o programa se apresentou mais controlado, já que as interrupções na potência aconteceram apenas no final do programa quando a pressão já estava próxima a pressão máxima de 60 bar e a temperatura máxima atingida manteve-se próxima a 200 °C.

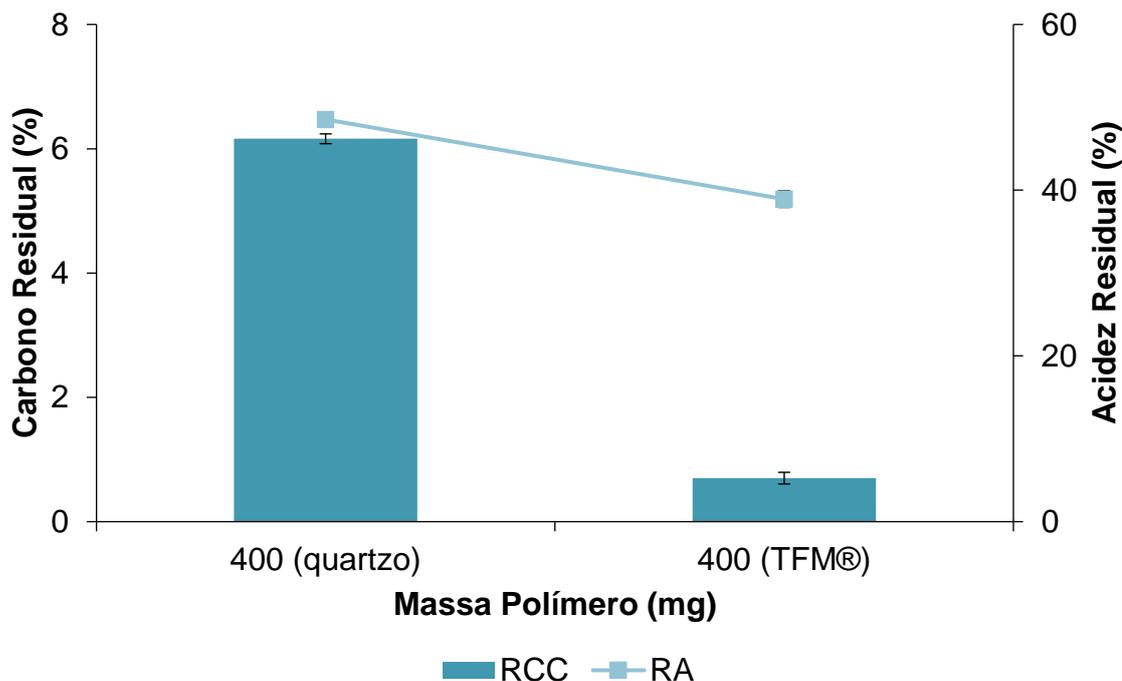
Para todos os testes realizados foram analisados RCC e RA das soluções. Os resultados referentes ao RCC e a RA são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE utilizando os vasos de quartzo. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 4.



Na Figura 13, podemos observar que com o aumento da massa de polímero há uma redução nos valores de acidez residual para os testes utilizando os frascos de quartzo. Isto está relacionado ao fato de que é necessário um maior consumo de ácido para oxidação da matéria orgânica. Já os valores de RCC aumentam com o aumento da massa, o que é explicado pela maior quantidade de carbono disponível para decomposição. O RCC para uma massa de 400 mg utilizando frascos de quartzo, maior valor encontrado, foi de 6,16% ($717,65 \text{ mg L}^{-1}$ de C em solução), o que demonstra a elevada eficiência do método de decomposição.

Figura 14 - Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de PE de vasos de quartzo e TFM®. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 4.



A decomposição de 400 mg de amostra utilizando os frascos de TFM®, conforme é possível observar na figura 14, apresentou o menor valor para acidez residual e um valor de RCC inferior ao encontrado para a mesma quantidade de amostra utilizando os frascos de quartzo.

Os valores de RCC e RA encontrados para os polímeros foram inferiores aos encontrados para os pré-polímeros. Porém, ainda que os valores tenham sido maiores, foi evidenciada uma elevada eficiência de decomposição do método.

5.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS POR ICP OES

Um dos principais elementos provenientes dos resíduos catalíticos presentes nas amostras de polímero são Zr. A determinação destes elementos foi realizada em todas as amostras provenientes dos testes de decomposição, conforme apresentado anteriormente, através da técnica de ICP OES. Os resultados obtidos para as determinações de Zr são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das determinações de Zr por ICP OES após a decomposição das amostras de pré-polímero e polímero de PE (concentração em mg kg⁻¹).

Amostra	Zr (mg kg⁻¹)
Pré-polímero	126,66 ± 4,42
Polímero	1,55 ± 0,05

Fonte: Autor, 2022.

Aplicando-se o teste ANOVA (Analysis of Variance) foi possível verificar que, com um nível de confiança de 95%, que os resultados obtidos para a determinação de Zr por ICP OES para as diferentes massas utilizadas não possuem diferença significativa para as soluções provenientes das decomposições de pré-polímeros e polímeros de PE.

Foram também determinados os limites de detecção e limites de quantificação (LQ) para o zircônio nas amostras de pré-polímero e polímero de PE. LD é definido como a mais baixa concentração de um analito, que pode ser detectada pelo método, isto é, que pode ser diferenciada de zero ou detectada acima do ruído, com um nível de confiança estabelecido. LQ é a concentração do constituinte que produz um sinal suficientemente maior que o sinal do branco e que pode ser detectada. Os valores obtidos estão demonstrados na tabela 4.

Tabela 4 – Limites de detecção e quantificação obtidos por MW-AD e determinação por ICP OES.

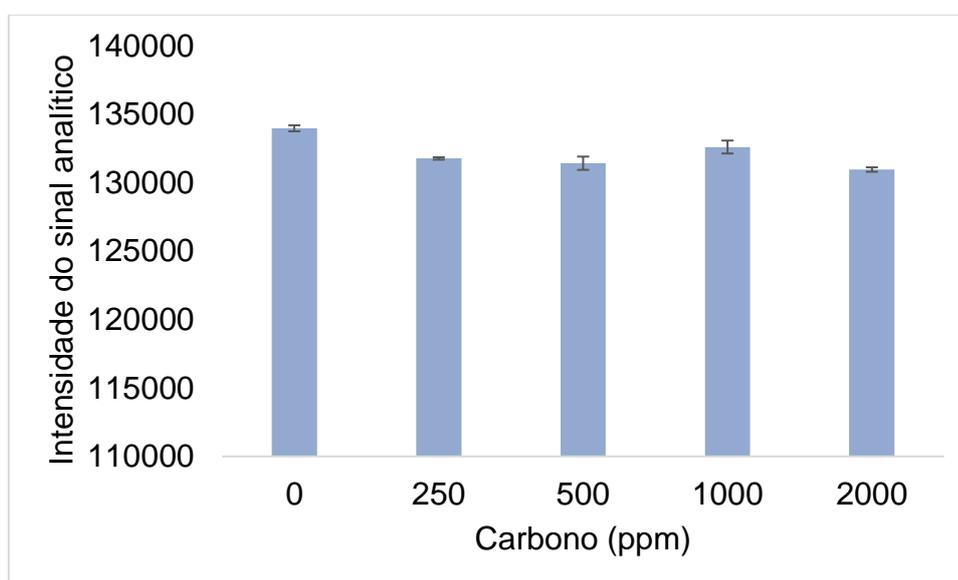
Amostra	Zr (mg kg⁻¹)	
	Pré polímero	Polímero
LD	0,22	0,11
LQ	2,20	1,10

Fonte: Autor, 2022.

A introdução de amostras com o alto teor de carbono afeta diretamente o desempenho da técnica de ICP OES, causando interferências não espectrais devido às diferenças na etapa de nebulização. Por esta razão, foi realizado um teste, figura

15, para verificar a influência do teor de carbono na intensidade do sinal nas leituras de Zr. Foi adicionando-se certas quantidades de padrão de carbono à um padrão central da curva de calibração, de concentração igual a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, utilizada na análise de ICP OES para amostras de pré-polímeros, amostras que apresentam maiores valores de RCC.

Figura 15 – Influência da adição de padrão de carbono da intensidade do sinal analítico na análise de ICP OES. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.



É possível visualizar pelo gráfico que não há alteração significativa da intensidade do sinal analítico mesmo quando adicionado mais que o dobro da maior concentração de carbono na solução encontrado nas amostras de pré-polímero (917 mg L^{-1} de carbono orgânico em solução).

Sendo assim, foi possível concluir que os métodos propostos utilizando diferentes massas, tanto para amostras de pré-polímeros quanto para amostra de polímeros de polietileno, foram eficientes já que os valores de RCC encontrados para todas as amostras foram baixos e não causaram interferências nas determinações de Zr por ICP OES. Na tabela 5, é possível visualizar as condições finais obtidas para decomposição e determinação de Zr nas amostras de polímero e pré-polímero de PE.

Tabela 5 - Condições finais dos métodos otimizados para decomposição e determinação de Zr nas amostras de polímero e pré-polímero de PE.

	Pré-polímero	Polímero
Massa (mg)	200	400
Programa de decomposição	25 min (10 min rampa e 15 min permanência)	35 min (20 min rampa e 15 min permanência)
Potência (W) programa de decomposição	500	500
Mistura ácida	6 mL de HNO ₃ concentrado (14 mol L ⁻¹) e 1 mL de HCl concentrado (10 mol L ⁻¹)	6 mL de HNO ₃ concentrado (14 mol L ⁻¹) e 1 mL de HCl concentrado (10 mol L ⁻¹)
Concentração de Zr (mg kg ⁻¹)	126,66 ± 4,42	1,55 ± 0,05
LD Zr (mg kg ⁻¹)	0,22	0,11
LQ Zr (mg kg ⁻¹)	2,20	1,10

Fonte: Autor, 2022.

5.3 ANÁLISE DE CUSTOS

Para avaliar o método de preparo de amostra estudado, foi realizado um levantamento dos valores dos principais reagentes utilizados. Foi considerado que o laboratório em que os métodos seriam executados estava equipado com todos os instrumentos e equipamentos necessários, assim como contava com pessoas qualificadas para a execução das atividades. A partir dos valores dos reagentes foi possível estimar o custo de execução do método de preparo de amostra, considerando os volumes utilizados em cada decomposição, e posterior determinação de elementos por ICP OES. Abaixo é possível verificar os valores estimados em abril de 2022 para os reagentes utilizados:

- Ácido nítrico 65% (m/m) PA (Merck): R\$ 78,00 por litro;
- Ácido clorídrico 37% (m/m) PA (Merck): R\$ 76,00 por litro;
- Soluções padrão monoelementares 1000 mg L⁻¹ (Merck): R\$ 250,00 por 100 mL;
- Gás Argônio Comprimido (Ar): >99,998% 150 bar (White Martins): R\$ 138,00
- Gás Nitrogênio Comprimido (N₂) >99,998% 150 bar (White Martins): R\$ 138,00

Para realizar uma avaliação mais abrangente, também foi estimado o tempo necessário para a execução do método de preparo de amostra e posterior determinação de resíduo catalítico.

O tempo estimado de preparo das amostras pelo método de MW-AD, considerou a passagem das amostras, adição dos reagentes constituintes da mistura ácida, fechamento dos frascos, duração do programa de aquecimento e resfriamento e diluição final das amostras.

Para a estimativa do tempo necessário para a determinação do resíduo catalítico, foi considerado a preparação e leitura da curva de calibração e leitura das amostras.

Os valores estimados de custo e tempo de execução estão apresentados na Tabela 6. Vale ressaltar que os custos foram estimados levando em consideração apenas os gastos referentes aos principais reagentes utilizados para a análise de uma amostra.

Tabela 6 - Dados estimados de custo com reagentes e tempo de execução para preparo da amostra e determinação de elementos.

Amostra	Método	Custo (R\$)	Tempo (min)
Pré-polímero	MW-AD	0,54	40
	Determinação por ICP OES	5,50	20
	Total	6,04	60
Polímero	MW-AD	0,54	45
	Determinação por ICP OES	5,50	20
	Total	6,04	65

Fonte: Autor, 2022.

O método de preparo de amostra por MW-AD permite que até oito amostras sejam decompostas simultaneamente, neste trabalho foram utilizados apenas quatro devido a se ter esse número de frascos disponíveis. A possibilidade de aumentar a quantidade de amostras por programa de decomposição faz com que a frequência analítica do método possa ser significativamente superior. Este aspecto é extremamente relevante quando se considera que estas metodologias serão empregadas para controle de qualidade na indústria.

Outro aspecto importante a considerar é com relação a segurança e meio ambiente envolvidos na execução destas metodologias. Neste sentido, o preparo de amostras com aquecimento por radiação micro-ondas proporciona decomposições mais rápidas e seguras, além de empregar um menor volume de reagentes e quantidade de resíduos químicos gerados, cerca de 30 mL de resíduo por amostra.

6 CONCLUSÕES

A metodologia proposta utilizando decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas empregando sistema fechado se mostrou eficiente e segura para o preparo de amostra de polímero e pré-polímero de polietileno. Todas as soluções resultantes apresentaram valores relativamente baixos para RCC, inferiores a 17,6%, o que equivale a 917 mg L^{-1} de carbono orgânico em solução, o que demonstra a elevada eficiência do método utilizado. Além disso, foi observado que esse teor de carbono orgânico dissolvido em solução não causou interferências não espectrais na etapa de determinação de Zr por ICP OES.

O método utilizado não apresentou limitações para decomposição de 200 a 400 mg de amostra e os resultados obtidos para Zr não apresentaram diferenças significativas para todas as massas avaliadas. Desta forma, a decomposição de 200 mg e 400 mg de pré-polímero e polímero de PE, respectivamente, foi considerada adequada. Os dois tipos de frascos testados neste trabalho, TFM[®] e quartzo, se mostraram eficiente para a decomposição das amostras, sendo que os frascos de TFM[®] apresentaram menores valores para RCC e RA. Contudo, os frascos de TFM[®] apresentam como inconveniente a necessidade do uso de uma capa de cerâmica externa ao frasco que também sofre aquecimento fazendo com que ocorra deformações no TFM[®]. Além disso, os frascos de quartzo apresentam como vantagem uma maior pressão de trabalho, permitindo avaliar massas maiores de amostra.

O método analítico proposto apresentou boa sensibilidade nas análises das amostras de PE, sendo obtidos valores de limites de detecção variando entre 0,11 e $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ de zircônio para a análise de ICP OES.

Em relação a análise de custo e avaliação do tempo de execução dos métodos, a partir da otimização do método empregando decomposição assistida por radiação micro-ondas para o preparo de amostra, foi possível também, reduzir o tempo de análise. Com relação aos aspectos de segurança e meio ambiente, pode-se concluir que o método empregado, além de ser um método seguro, ainda contribuiu com a redução do volume e concentração dos reagentes e minimizou a quantidade de resíduos químicos gerados.

8 REFERÊNCIAS

ALAM, O.; YANG, L.; XU, Y. C. Determination of the selected heavy metal and metalloid contents in various types of plastic bags. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, 17, n. 1, p. 161-170, Jun 2019.

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

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

CORREIA, Felipe Obed. **Otimização de métodos analíticos para determinação de elementos essenciais e não essenciais em farinha de mandioca, trigo e milho consumida na cidade de Aracaju/SE**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2014.

HOENIG, M. **Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps**. Talanta, v. 54, n. 6, p. 1021-1038, 2001.

KRUG, Francisco José; ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 2019. EditSBQ ed. São Paulo.

LEHTIMAKI, E.; VAISANEN, A. **Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 127, p. 64-69, Jan 2017.

LEMOS, Cristóvão de. **Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta de alto rendimento. Avaliação na polimerização de eteno**. 2009. UFRGS, 2009.

LIMA, Raimundo Nonato Teixeira. **Estudo da pré-polimerização do catalisador Ziegler-Natta em uma planta comercial de produção de polietileno**. 2014. UFBA, 2014.

MARQUES, Maria de Fátima V.; JUNIOR, Patricia Aragão C.; GUIMARÃES, Maria José C.; COUTINHO, Fernanda M. B. **Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jul/Set – 98. p. 26–40.

MCKENNA, T. F.; SOARES, J. B. P. **Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments**. *Chemical Engineering Science*, 56, n. 13, p. 3931-3949, Jul 2001.

OLIVEIRA, J. S. S.; KRZYZANIAK, S. R.; PICOLOTO, R. S.; BOLZAN, R. C. *et al.* **Determination of Inorganic Contaminants in Electrical and Electronic Equipment after Digestion Using Microwave-Assisted Single Reaction Chamber**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, n. 9, p. 1657-1664, Sep 2017.

PEREIRA, J. S. F.; KNORR, C. L.; PEREIRA, L. S. F.; MORAES, D. P. *et al.* **Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES**. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, n. 9, p. 1849-1857, 2011. Article.

PLASTICSEUROPE. **The Facts 2021 - An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2021. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>

SNEDDON, Joseph, e Michael D. Vincent. **ICP-OES and ICP-MS for the Determination of Metals: Application to Oysters**. *Analytical Letters*, vol. 41, n. 8, Junho de 2008, pp. 1291–303.

VIEIRA, Alan Lima. **Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frascos fechados para preparar amostras de carne “in natura” para análise elementar**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

ZISCHKA, Michael; KETTISCH, Peter; KAINRATH, Peter. **Microwave-Assisted Digestion of Plastic Scrap: Basic Considerations and Chemical Approach**. *Atomic Spectroscopy*. Vol. 19(6), p. 223-227, 1998