



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alex Luan Welter

**Determinação de metais em microplásticos com análise direta de sólidos por
espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**

Florianópolis

2023

Alex Luan Welter

Determinação de metais em microplásticos com análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Daniel Lázaro Gallindo Borges, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Welter, Alex Luan

Determinação de metais em microplásticos com análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua / Alex Luan Welter ; orientador, Daniel Lázaro Gallindo Borges, 2023.

50 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Análise direta de sólidos. 3. Determinação de elementos traço. 4. Metais tóxicos. 5. Microplásticos. I. Borges, Daniel Lázaro Gallindo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Alex Luan Welter

Determinação de metais em microplásticos com análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 25 de agosto de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Daniela Brondani, Dra.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Diego Galvan, Dr.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Morgana Frena, Dra.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Daniel Lázaro Gallindo Borges, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo fomento científico e pela bolsa de pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Daniel Borges, pela orientação e parceria no trabalho.

À banca examinadora, pelo aceite do convite e pelas contribuições ao trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Espectrometria de Massa e Atômica (LEMA) e todos os demais que contribuíram, direta ou indiretamente, com o trabalho.

RESUMO

A crescente utilização de materiais de origem polimérica levanta questões sobre sua destinação apropriada, especialmente considerando seu potencial em se concentrar na natureza, se tornar microplásticos por meio de processos de degradação e agir como vetores de substâncias potencialmente tóxicas, como alguns metais. A determinação de metais em polímeros envolve frequentemente procedimentos agressivos e ambientalmente prejudiciais, incluindo a digestão ácida assistida por micro-ondas. Este estudo tem como objetivo determinar Pb, Cd, Cu e Cr em polímeros sintéticos utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite, com análise direta de sólidos. Foram investigados os programas de temperatura para as etapas de pirólise e atomização, com a avaliação da necessidade do uso de Pd como modificador químico para a determinação de Pb e Cd, o qual não se mostrou necessário. O processo envolveu a pesagem de cerca de 0,1 mg de amostra sobre a plataforma de grafite para a amostragem sólida, seguido pelo transporte para o forno de grafite através de uma pinça manual. Amostras de microplásticos de polietileno, poliamida e polipropileno foram quantificadas, e diferentes curvas de calibração foram construídas, sendo comparadas entre si quanto à exatidão frente a materiais de referência certificados e adequação às amostras. Foram construídas curvas de calibração utilizando apenas padrões aquosos, utilizando padrões aquosos acrescidos de matriz polimérica sem os analitos de interesse, sendo politetrafluoroetileno e polimetilmetacrilato, e utilizando diferentes quantidades de material de referência certificado. A melhor exatidão foi tipicamente obtida conduzindo-se a calibração com padrões aquosos acrescidos de matriz polimérica (semelhança de matriz). Por meio da aplicação de estratégias como a utilização de pixels laterais e aplicação da vazão de Ar na etapa de atomização, foi possível lidar com concentrações elevadas de analitos em algumas amostras, ampliando assim a faixa de trabalho do método. Os limites de detecção alcançados para Pb, Cd, Cu e Cr foram, respectivamente, de 0,1, 0,2, 0,02 e 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles alcançados por meio da digestão ácida assistida por micro-ondas e não revelaram diferenças estatisticamente significativas em relação à abordagem de análise direta de sólidos proposta. Em conclusão, o método proposto oferece uma alternativa promissora para análises de metais em matrizes poliméricas, com vantagens que incluem maior frequência analítica, etapas menos complexas e redução do impacto ambiental em comparação com os métodos convencionais.

Palavras-chave: Análise direta de sólidos; Determinação de elementos traço; Metais tóxicos; Polímeros; Microplásticos.

ABSTRACT

The increasing utilization of polymeric materials raises concerns about proper disposal. This is particularly critical, considering their potential to accumulate in natural environment, transformed into microplastics through degradation processes, and to serve as carriers for potentially toxic substances, such as hazardous metals. The determination of metals in polymers often involves aggressive and environmentally harmful procedures, including microwave-assisted acid digestion. This study aims to determine Pb, Cd, Cu, and Cr in synthetic polymers using direct solid analysis and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. Temperature programs were investigated for pyrolysis and atomization steps, including an assessment on the necessity of using Pd as a chemical modifier for the determination of Pb and Cd, which was later proven unnecessary. The process involved weighing about 0.1 mg of sample on the graphite platform for solid sampling, followed by transfer to the graphite furnace using a manual set of tweezers. Polyethylene, polyamide and polypropylene microplastics were analyzed, and different calibration strategies were investigated, considering the results obtained from the analysis of certified reference materials and the accuracy obtained for polymeric samples. The calibration strategies included aqueous standards, aqueous standards added to a "blank" polymer such as polytetrafluoroethylene and polymethylmethacrylate, and different concentrations of certified reference materials. Calibration curves prepared with aqueous standards added to "blank" polymers were identified as more suitable, providing accurate results. Signal processing strategies based on side pixel integration or the use of Ar flow during atomization allowed direct analysis of polymers with relatively high analyte concentrations, thereby expanding the method's working range. The limits of detection obtained for Pb, Cd, Cu and Cr were, respectively, 0,1, 0,2, 0,02 e 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$. The results were compared to those achieved by microwave-assisted acid digestion of the samples, revealing no statistically significant differences and, hence, attesting the accuracy of the method. In conclusion, the proposed method offers a promising alternative for trace analysis in polymeric matrices, providing advantages that include increased analytical frequency, simplification of the analytical steps and reduced environmental impact compared to conventional methods.

Keywords: Direct solid analysis; Trace analysis; Hazardous metals; Polymers; Microplastics.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Plataforma de grafite removível para amostragem sólida; (b) Tubo de grafite para amostragem sólida; (c) Pinça manual pré-ajustada para inserção da plataforma de grafite removível no tubo de grafite para amostragem sólida; (d) Tubo de grafite com plataforma integrada para amostragem líquida.24
- Figura 2 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 400 pg de Pb, em solução aquosa, sem (■) e com (●) uso de Pd como modificador, e utilizando amostra de PE, sem (▲) e com (▼) uso de Pd como modificador.32
- Figura 3 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 1500 pg de Cd, em solução aquosa, sem (■) e com (●) uso de Pd como modificador, e utilizando amostra de PE, sem (▲) e com (▼) uso de Pd como modificador.32
- Figura 4 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 100 pg de Cu em solução aquosa (■) e amostra de PE (●).33
- Figura 5 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 100 pg de Cr em solução aquosa (■) e amostra de PE (●).34
- Figura 6 - Definição de pixel central (M), possibilidade de utilização de diferentes áreas de integração sob o comprimento de onda (Mx) e utilização de pixels adjacentes (Nx).36
- Figura 7 - Curvas de calibração para determinação de Pb através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).37
- Figura 8 - Curvas de calibração para determinação de Cd através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).39
- Figura 9 - Curvas de calibração para determinação de Cu através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).41

Figura 10 - Curvas de calibração para determinação de Cr em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).	43
Figura 11 - Curvas de calibração para determinação de Cr através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (■) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (●).....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programas de temperatura para a determinação de Pb, Cd, Cu e Cr, com o uso de Pd como modificador químico para Pb e Cd quando indicado.	27
Tabela 2 - Programa de operação para a digestão ácida assistida por micro-ondas.	28
Tabela 3 - Parâmetros de mérito para determinação de Pb através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).	37
Tabela 4 - Resultados obtidos para a determinação de Pb em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos (●).	38
Tabela 5 - Parâmetros de mérito para determinação de Cd através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).	40
Tabela 6 - Resultados obtidos para a determinação de Cd em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●).	40
Tabela 7 - Parâmetros de mérito para determinação de Cu através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).	42
Tabela 8 - Resultados obtidos para a determinação de Cu em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●).	42
Tabela 9 - Parâmetros de mérito para determinação de Cr em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).	43

Tabela 10 - Resultados obtidos para a determinação de Cr em CRM em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).....	44
Tabela 11 - Parâmetros de mérito para determinação de Cr através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (■) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (●).....	45
Tabela 12 - Resultados obtidos para a determinação de Cr em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (■).....	46
Tabela 13 - Comparação do método desenvolvido com outros reportados na literatura.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
CP	Pixel central, do inglês <i>Center Pixel</i>
ETV	Vaporização eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Vaporization</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FI-CV AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio e injeção em fluxo, do inglês <i>Flow Injection-Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
GL	Graus de liberdade
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, do inglês <i>High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IS	Padrão interno, do inglês <i>Internal Standard</i>
LA	Ablação a laser, do inglês <i>Laser Ablation</i>
LA-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser, do inglês <i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LIBS	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser, do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectrometry</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit Of Detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit Of Quantification</i>

LS-GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linhas, do inglês <i>Line-Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
PA	Poliamida
PAM	Poliacrilamida
PE	Polietileno
PET	Polietilenotereftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
PN-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com nebulizador pneumático, do inglês <i>Pneumatic Nebulizer Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
SS	Análise de sólidos, do inglês <i>Solid Sampling</i>
SS-GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com análise direta de sólidos, do inglês <i>Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
SS-HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com análise direta de sólidos, do inglês <i>Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
WD-XRFS	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda, do inglês <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês <i>X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	MICROPLÁSTICOS E METAIS TÓXICOS	15
2.2	ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS	18
3	OBJETIVOS	23
3.1	OBJETIVO GERAL	23
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	24
4.2	AMOSTRAS, REAGENTES E MATERIAIS	25
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.3.1	Investigação dos programas de temperatura	26
4.3.2	Preparo das amostras e quantificação	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	INVESTIGAÇÃO DOS PROGRAMAS DE TEMPERATURA	30
5.2	ANÁLISE QUANTITATIVA.....	34
5.2.1	Quantificação de Pb	36
5.2.2	Quantificação de Cd	38
5.2.3	Quantificação de Cu	41
5.2.4	Quantificação de Cr	43
5.2.5	Comparação do método	46
6	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O uso de plásticos se tornou indispensável no cotidiano da sociedade contemporânea. Sendo um dos tipos de materiais mais comuns atualmente, está presente em todas as partes – desde roupas, objetos de higiene pessoal e embalagens, até nas indústrias automobilística e de construção civil. Considerando que o consumo mundial de plásticos em 2022 foi de mais de 390 bilhões de quilogramas (PLASTICSEUROPE, 2022), sua destinação correta torna-se uma questão a ser tratada com prudência.

O descarte e destinação incorretos resulta na presença de grandes quantidades de plástico no meio ambiente, acumulando-se significativamente em diferentes formas, tanto macro quanto microscópicas (SHEN *et al.*, 2020). Com o processo de envelhecimento e degradação, esses materiais tendem a se converter em microplásticos, partículas com menos de 5 mm de diâmetro (KOELMANS *et al.*, 2019).

Por seu diâmetro reduzido, os microplásticos são partículas de fácil disseminação, sendo comumente encontrados em água natural e tratada, atmosfera, solo, alimentos e em vários tecidos humanos, como pulmão, placenta e coração, também atuando como transportadores de agentes patogênicos e outras substâncias nocivas (RAINIERI; BARRANCO, 2019; SHAHUL HAMID *et al.*, 2018; WHO, 2019; YANG *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2020). Uma vez que estão em contato direto com os seres vivos e suas consequências devem ser consideradas, esta pesquisa tratou sobre a determinação de metais tóxicos em materiais poliméricos, que originam microplásticos. Para tal, o trabalho buscou responder à questão: como é possível quantificar metais em amostras poliméricas tratando minimamente as amostras, sem alterar seu estado físico previamente? Uma possibilidade é utilizar o processo de análise direta de sólidos com espectrometria de absorção atômica, avaliando os parâmetros de temperatura utilizados e demais condições, incluindo estratégias de calibração.

Um ponto adicional a salientar é a certa dificuldade que os materiais poliméricos têm em serem decompostos para sua análise como líquidos. A análise direta de sólidos representa um ganho importante em frequência analítica e redução do risco de contaminação, tendo menor geração de resíduos e métodos mais brandos de análise (MACHADO *et al.*, 2020).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MICROPLÁSTICOS E METAIS TÓXICOS

Os microplásticos se categorizam em primários e secundários. Os microplásticos primários são aqueles produzidos em tamanho reduzido para assim serem utilizados, como os encontrados em produtos de higiene e cuidados pessoais. Já os microplásticos secundários são aqueles gerados pelo dano ou quebra de plásticos maiores, fragmentados por meio de processos físicos, biológicos e químicos que diminuem a integridade estrutural dos plásticos (COLE *et al.*, 2011).

Devido à dificuldade em se decompor naturalmente, os microplásticos podem se acumular no solo, mas concentram-se principalmente nos meios aquáticos. A falta de tratamento adequado em estações de tratamento de água e esgoto pode levar as partículas a adentrar nos meios aquáticos e fluir pelos rios até o oceano, sofrendo degradações constantes pelo fluxo de água, exposição ao clima e à radiação ultravioleta (KURNIAWAN *et al.*, 2021; SHEN *et al.*, 2020). Foi reportada a presença de microplásticos em todos os continentes, inclusive na Antártida, resultado de movimentações naturais das águas, mas principalmente de atividades antropogênicas, como turismo, pescas e tráfego marinho na região (CINCINELLI *et al.*, 2017; SHAHUL HAMID *et al.*, 2018).

Os microplásticos podem sofrer processos de bioacumulação entre as espécies aquáticas, se concentrando em seu trato intestinal e em seu sistema sanguíneo, implicando em efeitos adversos à saúde, como lesões mecânicas, redução do crescimento e da taxa de sobrevivência, danos oxidativos, menor capacidade de reprodução e redução na ingestão de nutrientes. Através da biomagnificação, os microplásticos adentram a cadeia alimentar e acabam por atingir os seres humanos (KURNIAWAN *et al.*, 2021; KUTRALAM-MUNIASAMY *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2020).

Um estudo detectou a presença de microplásticos em amostras de músculos de peixes coletadas em águas do Golfo Pérsico, que foram analisadas para determinar As, Cr, Mn, Cu, Fe, Se, Ni, Pb, V, Zn e Hg com o objetivo de avaliar como o consumo desses peixes afeta a saúde humana (AKHBARIZADEH; MOORE; KESHAVARZI, 2018). As amostras foram digeridas em meio ácido e analisadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), com exceção do Hg, que foi quantificado por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor

frio e injeção em fluxo (FI-CV AAS). A concentração elementar em microplásticos é influenciada por vários fatores, como alimentação dos peixes, poluição e atividade humana. Para a saúde humana, não há o estabelecimento de limites de ingestão diária de microplásticos, porém o consumo moderado dos peixes em questão, de até de até 300 g/semana, não apresenta risco em relação à contaminação pelos elementos determinados. O consumo mais frequente que o indicado pode apresentar uma ameaça à saúde, tanto pela má digestão dos microplásticos quanto pelo carregamento dos metais.

A exposição aos microplásticos pode induzir estresse oxidativo, inflamação e diminuição da viabilidade celular em organismos marinhos. No entanto, a investigação sobre os efeitos dos microplásticos na saúde, especialmente em mamíferos, ainda é muito limitada. Após uma exposição de três semanas à água tratada com microplásticos de poliestireno marcados com fluorescência, camundongos jovens e velhos foram avaliados usando ensaios comportamentais. Os dados destes ensaios sugerem que a exposição a curto prazo aos microplásticos induz tanto mudanças comportamentais como alterações nos marcadores imunológicos nos tecidos do fígado e do cérebro, indicando também um possível efeito dependente da idade dos animais (GASPAR *et al.*, 2023).

Como os plásticos, em boa parte, possuem em sua constituição aditivos químicos e compostos considerados perigosos aos seres vivos, sua degradação causa a liberação destas substâncias no meio ambiente. Além disso, contaminantes orgânicos provindos de inseticidas e pesticidas podem se aderir à superfície hidrofóbica dos plásticos, resultante de sua degradação. A adsorção de metais pode ocorrer pela interação de seus cátions com regiões de elevada densidade eletrônica na superfície polimérica do plástico. A formação de biofilme pode ocasionar a colonização de microrganismos patogênicos na superfície polimérica e influenciar o processo de adsorção de espécies diversas (SHAHUL HAMID *et al.*, 2018).

Os microplásticos encontrados em ambientes naturais já apontam a presença, em alguns casos elevada, de metais, que podem ser incorporados durante a produção do plástico, como aditivos metálicos para melhorar suas propriedades, e como consequência da adsorção de metais existentes no meio ambiente. Esses metais podem ter origem natural, como intemperismo e desgaste de rochas e minerais que os contêm, erosão do solo ou lixiviação, ou então podem ter origem antropogênica, através do contato com águas residuais industriais e urbanas, efluentes, escoamento agrícola,

portos, marinas e revestimentos anti-incrustantes em barcos e navios (GODOY *et al.*, 2019).

Amostras de microplásticos coletadas em praia no sudoeste da Inglaterra foram analisadas para os elementos Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Co, Cr, Mo, Sb, Sn e U, com o objetivo de verificar se microplásticos acumulam e transportam metais pelo ambiente marinho e podem servir como indicadores de contaminação metálica no meio ambiente (ASHTON; HOLMES; TURNER, 2010). As amostras foram submetidas a ultrassom, digeridas em meio ácido e analisadas por ICP-MS e ICP-OES (espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado). Os resultados mostraram que, mesmo que os microplásticos sejam considerados relativamente inertes, as amostras analisadas mostraram acúmulo de metais em concentrações semelhantes a outros sedimentos aquáticos naturais.

Em um outro estudo, amostras de microplásticos virgens e coletadas em água marinha foram analisadas para os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, com o objetivo de compreender melhor o papel dos materiais plásticos no transporte e comportamento dos metais, do rio ao oceano (HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2014). As amostras foram analisadas em meio ácido por ICP-MS. A adsorção dos metais ocorreu de forma mais significativa nas amostras marinhas. As concentrações das espécies foram afetadas pelo pH do meio e pela concentração salina.

O processo de envelhecimento dos microplásticos aumenta sua área e o contato com espécies diversas, podendo provocar maior aderência de contaminantes. A oxidação por luz ultravioleta na superfície dos microplásticos altera suas propriedades físicas e químicas, podendo ocasionar rachaduras em sua superfície e a incorporação de sítios hidrofílicos, o que pode levar à acumulação de contaminantes nessas áreas (SHAHUL HAMID *et al.*, 2018).

Mao *et al.* (2020) estudaram o processo de envelhecimento de microplásticos de poliestireno irradiados com fótons ultravioletas sob condições atmosféricas, de água pura e de água marinha e o efeito do envelhecimento na adsorção de Pb, Cu, Cd, Ni e Zn. Os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) em solução aquosa. O envelhecimento ocorreu de forma mais acentuada em água marinha, sendo constatado que a radiação ultravioleta favoreceu a oxidação da cadeia polimérica do microplástico. O processo de envelhecimento também favoreceu a adsorção dos metais estudados.

2.2 ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS

A maioria dos estudos de quantificação de metais em microplásticos se dá através de meios líquidos, por digestão ácida ou em suspensão. Entretanto, nas últimas décadas, a análise direta de sólidos tem sido empregada como uma alternativa aos métodos tradicionais de preparo de amostras. A análise de sólidos (SS) é um meio utilizado para obter informações sobre a composição elementar de uma amostra sem envolver tratamento químico intenso ou exigindo mínimo preparo (MACHADO *et al.*, 2020).

Duarte *et al.* (2010) verificaram a concentração de Cd e Pb em material plástico oriundo de lixo eletrônico por meio de análise direta de sólidos em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS), utilizando como justificativa o fato desse material plástico ser difícil de solubilizar por ser produzido para ter resistência a ataques químicos. A calibração se deu por meio de padrões em solução aquosa, sendo a exatidão avaliada com materiais de referência certificados (CRMs) igualmente em estado sólido, se mostrando como um método rápido, confiável e menos poluente para a análise de amostras sólidas.

Em comparação com outras estratégias de tratamento de amostras, a análise de sólidos apresenta vantagens, a saber: pré-tratamento de amostras rápido e fácil; risco reduzido de contaminação e perda de analitos; maior poder de detecção, uma vez que as amostras não são diluídas; menor uso de reagentes perigosos e menor geração de resíduos; utilização de baixas quantidades de amostra e aumento na velocidade de análise. Muitas destas vantagens estão em concordância com os princípios da química verde (MACHADO *et al.*, 2020; WELZ *et al.*, 2007).

A análise direta de sólidos vem sendo estudada desde o início das investigações espectroscópicas, mas começou a ser mais amplamente difundida no final da década de 1980 principalmente devido ao uso de corretores de fundo baseados no efeito Zeeman que, no geral, apresenta melhor eficiência que os corretores com lâmpada de deutério. Devido à ausência de diluição de amostra, os componentes da matriz ficam mais concentrados no forno, o que requer corretores de fundo mais eficientes. Desde então, a utilização da análise de sólidos em suas variadas aplicações tem evoluído lentamente, nas últimas três décadas (NOMURA; SILVA; OLIVEIRA, 2008).

Há várias técnicas que podem ser empregadas, tais como espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), ICP-OES, ICP-MS, espectrometria

de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), entre outras. As técnicas utilizam diferentes métodos para a análise direta de sólidos, utilizando amostras na forma de suspensões ou então amostragem direta de amostras na forma de pó, materiais compactos e pellets, dependendo do instrumento ou das especificações da análise. Machado *et al.* (2020) compilaram os trabalhos contendo o termo “solid sampling” (amostragem sólida) entre 1990 e 2019. Dentre as técnicas empregadas para análise de sólidos, destacam-se GF AAS, com 39% dos trabalhos observados, ETV, presente em 20% das pesquisas, e LA, presente em 18% do total de trabalhos.

Encontra-se comercialmente instrumentos de GF-AAS que operam no modo convencional, com amostragem líquida, e com análise direta de sólidos. Neste caso, a amostra sólida é pesada em uma plataforma de grafite que é inserida lateralmente no interior do forno de grafite com o auxílio de uma pinça. O amostrador sólido pode ser muito simples, com operação de pesagem e transporte da pinça de forma manual, como também mais sofisticados, com balança e pinça operadas manualmente (NOMURA; SILVA; OLIVEIRA, 2008).

A técnica da amostragem de sólidos apresenta algumas limitações, tais como dificuldade em obter padrões de calibração sólidos; a falta de CRMs com valores certificados para pequenos valores de massa (na ordem de μg); precisão relativamente inferior à obtida com processos de preparo baseados em digestão de amostras, devido à heterogeneidade das amostras; e risco de interferências espectrais e não-espectrais. As limitações foram consideradas empecilhos para a análise direta de sólidos por muitos anos, porém há diversas estratégias reportadas na literatura para solucionar tais problemas. Em técnicas como GF AAS, o uso de modificadores químicos, sistemas eficazes de correção de fundo, a atomização utilizando plataforma de grafite e a avaliação dos programas de temperatura frequentemente permitem que a calibração se dê através da utilização de padrões aquosos ou de métodos mais simples, como simulação de matriz, o que torna a técnica viável (MACHADO *et al.*, 2020; WELZ *et al.*, 2007).

Em particular, a GF AAS é uma técnica com características interessantes para a análise direta de sólidos, por contar com um arranjo instrumental simples, alta seletividade e especificidade, menos interferências espectrais (em comparação com técnicas baseadas em emissão de radiação eletromagnética) e excelente robustez da atomização eletrotérmica, que permite eliminar ou reduzir significativamente a matriz

da amostra. A principal limitação, no entanto, é a determinação monoelementar, prejudicando a velocidade de análise, caso sejam muitos os analitos a serem determinados (MACHADO *et al.*, 2020).

O advento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) trouxe melhorias em níveis de detecção e correção de fundo, uma vez que permite o monitoramento simultâneo ou sequencial de várias linhas atômicas, também permitindo o uso de padrões internos (IS) como uma estratégia de calibração e a determinação multielementar simultânea quando as linhas de absorção dos analitos se encontram na mesma janela espectral monitorada. A técnica também trouxe outros avanços, como a possibilidade do monitoramento da absorção molecular e correção de fundo estruturado (que elimina as interferências espectrais causadas por moléculas diatômicas) (MACHADO *et al.*, 2020).

De Schrijver *et al.* (2007) compararam as técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS), espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WD-XRFS) e GF AAS para a determinação de Ag em amostras poliméricas utilizando análise direta de sólidos. As técnicas de LA-ICP-MS e WD-XRFS apresentaram dificuldades, já que requereram um padrão sólido de matriz semelhante à amostra para calibração, o que pode dificultar ou impossibilitar a quantificação de amostras de matrizes muito complexas ou de origem desconhecida. A quantificação por GF AAS se mostrou rápida e exata, utilizando padrão de Ag em solução aquosa para calibração. Os resultados foram comparados com os obtidos por um método alternativo, envolvendo digestão ácida e quantificação por ICP-MS com nebulizador pneumático ou F AAS, e se mostraram compatíveis com os obtidos na análise direta dos sólidos, mesmo apresentando, ocasionalmente, situações envolvendo perda de analitos ou dissolução incompleta.

Outro estudo fez uma comparação do desempenho da instrumentação entre GF AAS com fonte de linhas (LS-GF AAS) e HR-CS-GF AAS para a determinação de mercúrio em amostras de polímeros com análise direta de sólidos (RESANO; BRICEÑO; BELARRA, 2009). Foi necessária a investigação e adequação do programa de temperaturas e a passagem de Ar na etapa de atomização para reduzir a sensibilidade na análise, sendo possível a calibração com padrões aquosos. Entretanto, nem todas as amostras puderam ser quantificadas pelo método proposto por LS-GF AAS, devido a interferências de fundo. Na análise por HR-CS AAS, a correção de fundo

mais eficiente tornou possível a quantificação de todas as amostras, apresentando menor limite de detecção, uma faixa linear mais ampla e melhor sensibilidade quando comparados à análise por LS-GF AAS.

Soares *et al.* (2016) desenvolveram um método para a determinação simultânea de Fe e Ni em fluoropolímeros utilizando análise direta de sólidos e HR-CS-GF AAS. A quantificação simultânea foi possível pelo monitoramento da linha de ressonância principal do Ni (em 232,003 nm) e de uma linha secundária do Fe (em 232,036 nm) na mesma janela espectral. Avaliou-se o uso de Pd como modificador químico e de H₂ como gás auxiliar durante a etapa de pirólise, sendo este último considerado suficiente para volatilizar o F como HF. As calibrações foram conduzidas utilizando padrões aquosos dos metais em solução e os resultados foram comparados aos obtidos utilizando ICP-MS e amostras digeridas em meio ácido, sem que fosse detectada diferença estatística.

Resano *et al.* (2006) utilizaram SS-GF AAS para a quantificação de Ag em amostras de matriz biológica, mineral e polimérica, utilizando diferentes estratégias para ampliar a faixa de trabalho, como avaliação do programa de temperaturas, uso de Pd como modificador químico, fluxo de Ar na etapa de atomização e variação na força do campo magnético do corretor Zeeman. Foi possível realizar as quantificações por meio de calibração com padrões aquosos, obtendo LOD (limite de detecção) de 2 ng g⁻¹ e concentrações do analito entre 0,040 e 350 µg g⁻¹. Além disso, observou-se alta frequência analítica (cerca de 15 minutos por amostra) e precisão satisfatória, com RSD menores que 10%.

Utilizando amostra direta de sólidos em HR-CS-GF AAS, um estudo foi capaz de determinar Pb em brinquedos infantis plásticos (OZBEK; USTABASI; AKMAN, 2015). O uso Pd e Mg como modificadores químicos e considerando fluxo de Ar na etapa de atomização tornou possível a quantificação por meio de calibração com padrões em solução aquosa, obtendo concentrações de Pb entre 0,060 e 9,12 µg g⁻¹.

Num estudo de viabilidade para determinar Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni em um material utilizado como matéria-prima para a produção de poliuretano, Rodrigues *et al.* (2020) utilizou SS-GF AAS para propor um procedimento de quantificação, uma vez que se trata de uma matriz orgânica complexa e de difícil digestão. Foram avaliados programa de temperaturas, quantidade de amostra utilizada, ajuste da força do campo magnético do corretor de fundo Zeeman e o uso de linhas secundárias para determinação de Fe e Na. Os resultados foram comparados com os obtidos por

digestão ácida assistida por micro-ondas e combustão induzida por micro-ondas e subsequente análise em ICP-OES e ICP-MS, sem apresentar diferença significativa entre os métodos. A calibração foi feita utilizando padrões aquosos dos analitos de interesse e foi possível observar RSD menores que 15% e utilizar massas elevadas de amostras, de até 23 mg, obtendo LODs entre 0,06 e 3 ng g⁻¹, sendo menores que os obtidos pelos métodos comparados.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi determinar Pb, Cd, Cu e Cr em polímeros sintéticos utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite, com análise direta de sólidos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho apresentam-se, conforme disposto:

- investigar programas de temperatura, em particular as etapas de pirólise e atomização, visando minimizar o fundo espectral e maximizar a eficiência de atomização;
- avaliar o efeito do uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico no perfil de sinal e comportamento térmico dos analitos com menor estabilidade térmica;
- investigar estratégias de calibração líquidas e sólidas para viabilizar a análise quantitativa;
- conduzir a digestão dos materiais poliméricos, a fim de estabelecer comparação estatística de concentrações e de métodos;
- estabelecer as concentrações dos metais de interesse nas amostras de polímeros, atestando estatisticamente a exatidão do método.

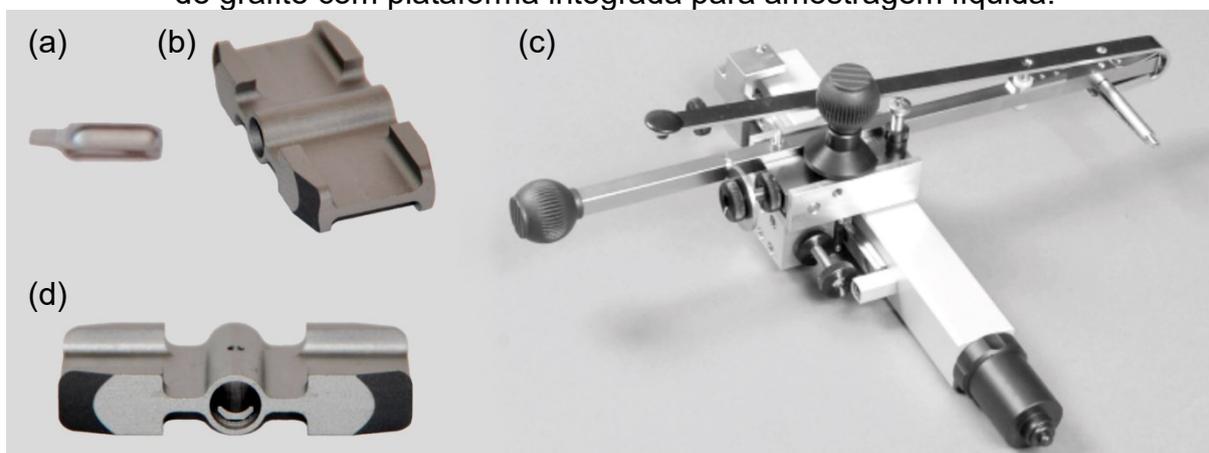
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A execução do projeto se deu em HR-CS AAS, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), utilizando-se forno de grafite com aquecimento transversal como atomizador. O procedimento foi realizado por análise direta de sólidos, com o uso de plataforma de grafite removível para amostragem sólida (Analytik Jena, part no. 407-152.023) (Figura 1a) em tubo de grafite para amostragem sólida (Analytik Jena, part no. 407-A81.303) (Figura 1b), ambos com recobrimento de grafite pirolítico. As amostras sólidas foram introduzidas no forno de grafite com uma pinça pré-ajustada adaptada sobre um trilho deslizante (Figura 1c), conectado ao instrumento de HR-CS AAS. O acessório em questão compõe o dispositivo de análise direta de sólidos (SSA-600, Analytik Jena). Uma microbalança modelo M2P (Sartorius, Goettingen, Alemanha) foi usada para aferição da massa das amostras inseridas sobre as plataformas de amostragem sólida.

As amostras digeridas em forno de micro-ondas modelo DGT 100 Plus (Provecto Analítica, Jundiaí, Brasil) foram analisadas para fins comparativos. Nesses casos, as amostras foram injetadas em alíquotas de 20 μ L utilizando pipetador automático (MPE 60, Analytik Jena) em tubo de grafite com plataforma integrada, para amostragem líquida (Analytik Jena, part no. 407-A81.025) (Figura 1d).

Figura 1 - (a) Plataforma de grafite removível para amostragem sólida; (b) Tubo de grafite para amostragem sólida; (c) Pinça manual pré-ajustada para inserção da plataforma de grafite removível no tubo de grafite para amostragem sólida; (d) Tubo de grafite com plataforma integrada para amostragem líquida.



Fonte: Adaptado de Analytik Jena (2014).

Pb, Cd, Cu e Cr foram monitorados em suas linhas de ressonância principais, em 217,0005, 228,8018, 324,7540 e 357,8687 nm, respectivamente. Para Pb e Cu, utilizou-se a absorvância integrada do pixel central (CP) somada à dos dois pixels imediatamente adjacentes ($CP \pm 1$). Devido às altas concentrações de Cr e Cd, utilizou-se de estratégias para atenuar os sinais obtidos. Para Cr, utilizou-se a absorvância integrada nas asas da linha, utilizando-se a soma dos sinais obtidos nos pixels -3 e +3, em relação ao CP. Para Cd, apenas a absorvância integrada no pixel central foi utilizada e a atomização foi conduzida com vazão mínima de Ar ($0,1 \text{ L min}^{-1}$) durante a atomização.

4.2 AMOSTRAS, REAGENTES E MATERIAIS

Todas as amostras poliméricas se encontravam na forma de microplásticos, com diâmetro de partícula menor que 1 mm. O desenvolvimento de método foi conduzido majoritariamente com polietileno (PE) moído, por apresentar concentração considerável de metais de interesse. A amostra de PE, bem como outras amostras utilizadas, de poliamida (PA), polietilenotereftalato (PET) e poliestireno (PS), foram recebidas por doação para condução dos estudos. Também foram utilizadas amostras comerciais de poliácridamida (PAM, Scientific Polymer Products, Ontario, EUA), polimetilmetacrilato (PMMA, Sigma-Aldrich, San Luis, EUA), polipropileno (PP, Sigma-Aldrich, San Luis, EUA) e politetrafluoroetileno (PTFE, Sigma-Aldrich, San Luis, EUA)

Para o preparo dos padrões aquosos, utilizou-se água ultrapura com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ obtida em um sistema de purificação do tipo Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). As soluções dos elementos metálicos foram preparadas a partir de padrões aquosos monoelementares contendo Pb, Cd, Cu e Cr na concentração 1000 mg L^{-1} (SpecSol, São Paulo, Brasil). Todas as soluções aquosas foram acidificadas com HNO_3 (PA, Merck, Darmstadt, Alemanha) concentrado duplamente destilado abaixo do ponto de ebulição em sistema de quartzo (Kürner Analysentechnik, Roseenheim, Alemanha). O modificador químico utilizado foi de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (10 g L^{-1} , Merck, Darmstadt, Alemanha). Como gás de purga e proteção do forno de grafite, utilizou-se Ar ($\geq 99,0\%$, White Martins, São Paulo, Brasil).

Para o processo de digestão ácida assistida por micro-ondas, utilizou-se HNO_3 duplamente destilado e H_2O_2 (35%, Neon, Suzano, Brasil).

Para a verificação da exatidão dos resultados encontrados, utilizou-se material de referência certificado (CRM) de amostras biológicas e geológicas, provenientes do NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, EUA), NRC-Canada (National Research Council Canada, Ottawa, Canadá) e IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Brussels, Bélgica), a saber: Dolt-3 (fígado de cação, NRC-Canada), BCR 186 (rim de porco, IRMM), RM 8433 (farelo de milho, NIST), SRM 1575 (agulhas de pinheiro, NIST), RM 8415 (ovo inteiro em pó, NIST), SRM 1573 (folhas de tomate, NIST), SRM 1635 (carvão, NIST).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Investigação dos programas de temperatura

Os programas de temperatura foram desenvolvidos considerando-se a avaliação de curvas de pirólise e de atomização para os elementos monitorados. Os testes foram realizados tanto com a amostra de PE, pesando cerca de 0,1 mg de amostra sólida em cada medição, quanto com solução aquosa dos elementos metálicos, utilizando 20 µL de soluções manualmente pipetadas sobre a plataforma de grafite. As quantidades utilizadas para esta etapa consistiram em 400 pg de Pb, 1500 pg de Cd, 100 pg de Cu e 100 pg de Cr. Também foi avaliado o efeito de Pd(NO₃)₂ como modificador químico para a determinação de Pb e Cd, sendo utilizado 10 µg de Pd coinjetados com a amostra ou soluções aquosas. O programa de temperatura utilizado para os elementos monitorados, considerando também a utilização do Pd como modificador, é mostrado na Tabela 1.

Para as curvas preparadas a partir da amostra sólida de PE, considerou-se a absorvância normalizada, isto é, o valor de absorvância dividido pela massa de amostra mensurada a cada inserção no forno de grafite.

Tabela 1 - Programas de temperatura para a determinação de Pb, Cd, Cu e Cr, com o uso de Pd como modificador químico para Pb e Cd quando indicado.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Vazão de Ar / L min ⁻¹
Secagem I	120	7	25	2,0
Secagem II	150	10	20	2,0
Pirólise	600 ^c ; 700 ^a ; 800 ^d ; 900 ^{b,e,f}	100	30	2,0
Auto zero	600 ^c ; 700 ^a ; 800 ^d ; 900 ^{b,e,f}	0	5	0 ^{a,b,e,f} ; 0,1 ^{c,d}
Atomização	1400 ^c ; 1700 ^a ; 1900 ^d ; 2300 ^e ; 2400 ^b ; 2600 ^f	3000	6	0 ^{a,b,e,f} ; 0,1 ^{c,d}
Limpeza	2650	500	4	2,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notas: condições para ^a Pb sem modificador; ^b Pb com o uso de Pd como modificador; ^c Cd sem modificador; ^d Cd com o uso de Pd como modificador; ^e Cu sem modificador; e ^f Cr sem modificador. Quando não indicado, condições para todos os casos.

4.3.2 Preparo das amostras e quantificação

As amostras poliméricas sólidas foram submetidas à análise de sólidos para quantificação através do preparo de curvas de calibração. Cada amostra foi inserida na plataforma de grafite para amostragem sólida pesando entre 0,05 e 0,20 mg em cada medição, variando a massa de acordo com a concentração observada do analito, e transportada para o forno de grafite com o auxílio da pinça manual. Na determinação de analitos que requereram o uso de modificador químico, pipetou-se manualmente 10 µL de Pd(NO₃)₂ sobre a amostra após sua pesagem.

Alternativamente, realizou-se uma etapa de diluição sólida das amostras com o objetivo de verificar a viabilidade da diluição dos analitos prévia à etapa de quantificação. A amostra de PE foi diluída em PTFE em uma proporção de 1:20, utilizando 10 mg da amostra em 200 mg da mistura, e homogeneizando em moinho de bolas, sem o uso das bolas, em frasco Agatha, durante 10 minutos, em uma frequência de 20 s⁻¹.

A fim de estabelecer concentrações de referência para avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos, as amostras poliméricas foram digeridas em sistema de micro-ondas e quantificadas por meio de amostragem líquida. Para tal, alíquotas de amostra contendo 50 mg (PE) e 250 mg (PA) foram acrescidas de 3,0 mL de HNO₃ e 1,0 mL de H₂O₂ em vasos de perfluoralcóxi (PFA) e submetidas ao programa de digestão apresentado na Tabela 2. Todo o processo foi realizado em triplicatas e com

controle de branco, seguido para medições utilizando tubo de grafite com plataforma integrada e pipetador automático para amostragem líquida.

Tabela 2 - Programa de operação para a digestão ácida assistida por micro-ondas.

Etapa	Tempo / min	Potência / W
1	6	320
2	6	400
3	6	660
4	3	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

O limite de detecção indica a menor concentração do analito na amostra que produz um sinal que pode ser distinguido do sinal do branco que pode ser detectada pelo instrumento para cada analito e foi calculado utilizando a Equação 1, considerando o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco (s_B) e a inclinação da curva de calibração (a):

$$\text{LOD} = 3s_B / a \quad (1)$$

O limite de quantificação indica a menor concentração do analito que pode ser determinada quantitativamente e foi calculada utilizando a Equação 2, considerando o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco (s_B) e a inclinação da curva de calibração (a):

$$\text{LOQ} = 9s_B / a \quad (2)$$

A massa característica é a concentração do analito que produz uma absorvância de 0,0044 s, que corresponde a uma transmitância de 99%. Foi calculada de acordo com a Equação 3, considerando a inclinação da curva de calibração (a):

$$m_0 = 0,0044 / a \quad (3)$$

Foram aplicados testes estatísticos para comparar os resultados obtidos. As inclinações das curvas de calibração foram comparadas utilizando teste t . O valor obtido para a quantificação dos CRMs teve sua exatidão aferida frente ao seu valor certificado por meio de teste t . Os diferentes métodos empregados para quantificação de uma mesma amostra, sendo a amostragem sólida e a amostra digerida por meios líquidos, foram comparados utilizando teste F , para verificar se as variâncias obtidas

apresentam diferença significativa, e teste t , para verificar a equivalência entre os dois métodos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes qualitativos preliminares utilizando como modelo a amostra de PE apontaram a presença de Mn, Cr, Ni, Sn, Cu, Pb, Cd, Zn e Ag. Entretanto, na realização das medições, alguns dos elementos proveram certa oscilação nos valores de absorvância. Isso se deve pela distribuição desigual dos analitos na amostra, relacionado à heterogeneidade – por se tratar de uma amostra sólida introduzida em massas diminutas no forno de grafite, algumas partículas podem ter concentrações mais altas dos metais do que outras, resultando na variação do sinal.

Em geral, massas inferiores a 100 mg tendem a comprometer a micro homogeneidade de amostras sólidas e sua representatividade. Estratégias como estabelecer uma massa mínima a ser utilizada e garantir uma moagem eficiente da amostra permite boa precisão para massas inferiores a 1 mg (NOMURA; SILVA; OLIVEIRA, 2008).

Desta forma, os testes foram continuados para Pb, Cd, Cu e Cr, elementos de interesse que se apresentaram, de certa forma, mais homogêneos na amostra de PE e puderam ser utilizados em uma faixa de 0,05 e 0,2 mg. Além disso, estes elementos químicos foram escolhidos pela sua importância ambiental, por serem metais potencialmente tóxicos.

Análises feitas em amostras de PTFE, PAM, PET, PMMA e PS não resultaram em níveis detectáveis para nenhum dos elementos escolhidos. As amostras de PA e PP apresentaram certa quantidade para um ou mais dos elementos escolhidos.

5.1 INVESTIGAÇÃO DOS PROGRAMAS DE TEMPERATURA

De modo geral, foi observado que a matriz foi eliminada em temperaturas de pirólise superiores a 600 °C, pois temperaturas menores causavam muitos ruídos espectrais que não permitiam a atomização adequada dos analitos estudados. Temperaturas de pirólise baixas fazem com que a matriz não seja eliminada de forma efetiva, ocasionando interferências espectrais de espalhamento da radiação. Por outro lado, temperaturas de pirólise altas fazem com que parte do analito seja vaporizado precocemente, junto da matriz, sendo perdido e não efetivamente determinado.

Quanto à temperatura de atomização, caso seja menor que o ideal, o processo

de vaporização ocorre lentamente, fazendo com que o analito possa não ser vaporizado completamente. Temperaturas de atomização altas levam o analito ao estado de vapor de forma rápida e descontrolada, sem que absorva a radiação e produza um sinal correspondente. A temperatura de atomização ideal resulta em um pico de absorção atômica estreitos, de forma gaussiana, e retornaram à linha de base em um tempo razoável, normalmente inferior a 5 s.

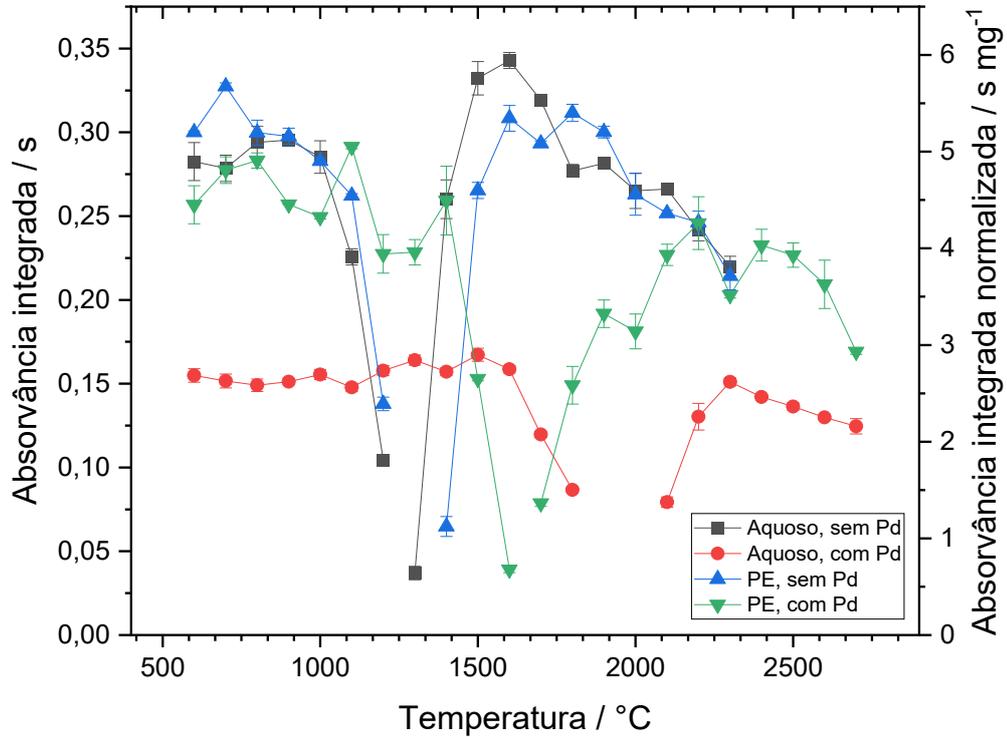
As temperaturas de pirólise e de atomização para cada analito foram escolhidas observando a menor temperatura que apresentou certo equilíbrio entre um conjunto de fatores incluindo maior sensibilidade, menor desvio padrão relativo (RSD) e perfil adequado da curva de atomização. Esta menor temperatura adequada é determinada objetivando obter resultados satisfatórios sem que haja um desgaste excessivo do forno de grafite, melhorando seu tempo de vida útil.

A investigação dos programas de temperatura através da construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb e Cd estão apresentadas nas Figura 2 e Figura 3, respectivamente. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização para Pb sem uso de modificador foram de 700 e 1700 °C, respectivamente, e de 900 e 2400 °C, respectivamente e considerando o uso de Pd(NO₃)₂ como modificador. As temperaturas de pirólise e atomização ótimas para Cd sem uso de modificador foram de 600 e 1400 °C, respectivamente, e de 800 e 1900 °C, respectivamente e considerando o uso de Pd(NO₃)₂ como modificador.

O uso de modificadores químicos tem por objetivo aumentar a estabilidade térmica para o analito, o que permite adotar temperaturas mais elevadas na etapa de pirólise e, por conseguinte, diminuir o efeito de matriz. Todavia, uma consequência relativamente comum decorrente do uso de modificadores é oriunda da interação efetiva com o analito, que pode levar a uma menor eficiência de atomização e, portanto, menor sensibilidade. Desta forma, como o uso do modificador de Pd foi responsável por diminuir a sensibilidade em até 50% e a temperatura de pirólise alcançada sem o uso do modificador foi suficiente para eliminar a matriz de forma eficiente para ambos os elementos testados, optou-se pela não utilização do modificador nas etapas seguintes.

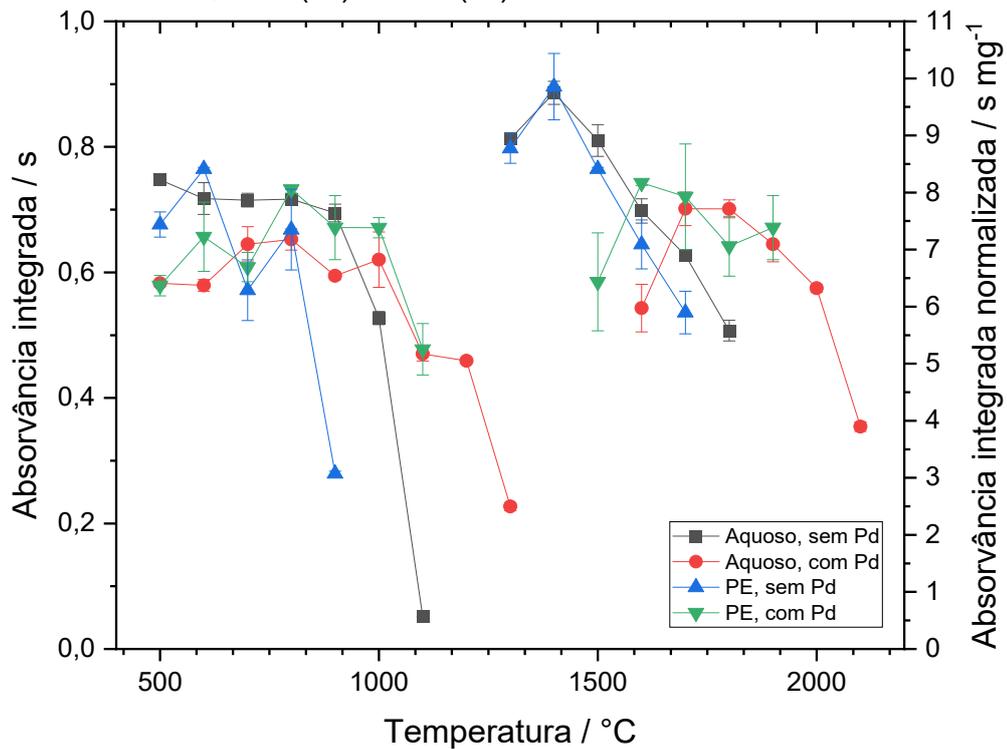
É observado que a atuação de paládio como modificador químico pode provocar a diminuição da sensibilidade, principalmente durante a etapa de pirólise, causando uma retenção do analito por parte do modificador e migração do analito para a plataforma de grafite e o forno de grafite (L'VOV, 2000).

Figura 2 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 400 pg de Pb, em solução aquosa, sem (■) e com (●) uso de Pd como modificador, e utilizando amostra de PE, sem (▲) e com (▼) uso de Pd como modificador.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 1500 pg de Cd, em solução aquosa, sem (■) e com (●) uso de Pd como modificador, e utilizando amostra de PE, sem (▲) e com (▼) uso de Pd como modificador.

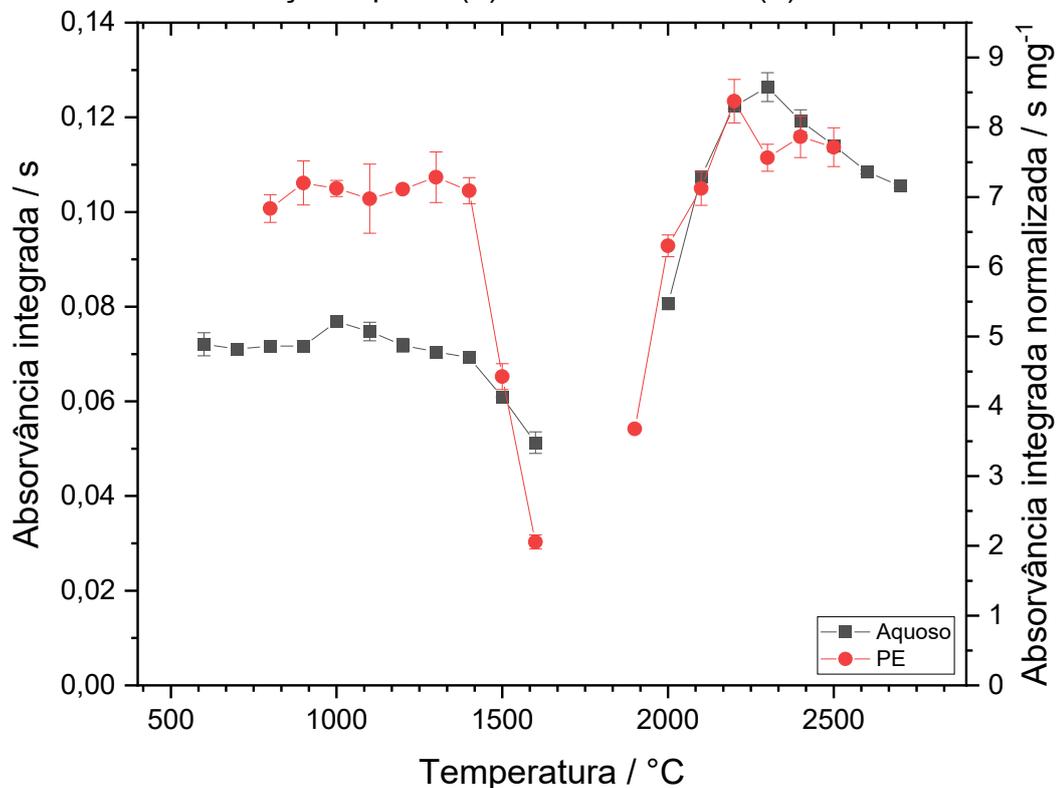


Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma observação importante reside na estabilidade térmica surpreendentemente elevada observada para Cd. Assume-se que, com uso de plataforma para sólidos, seu aquecimento aproxime-se da condição de um processo puramente irradiativo e, portanto, a temperatura efetiva da plataforma seja inferior à temperatura nominal definida no programa de temperaturas, o que justifica a estabilidade térmica aparentemente elevada. O uso das estratégias na etapa de atomização, da vazão de Ar e da utilização da absorvância integrada apenas no pixel central, permitiram a utilização de uma concentração superior deste analito, devido à alta concentração presente na amostra de PE.

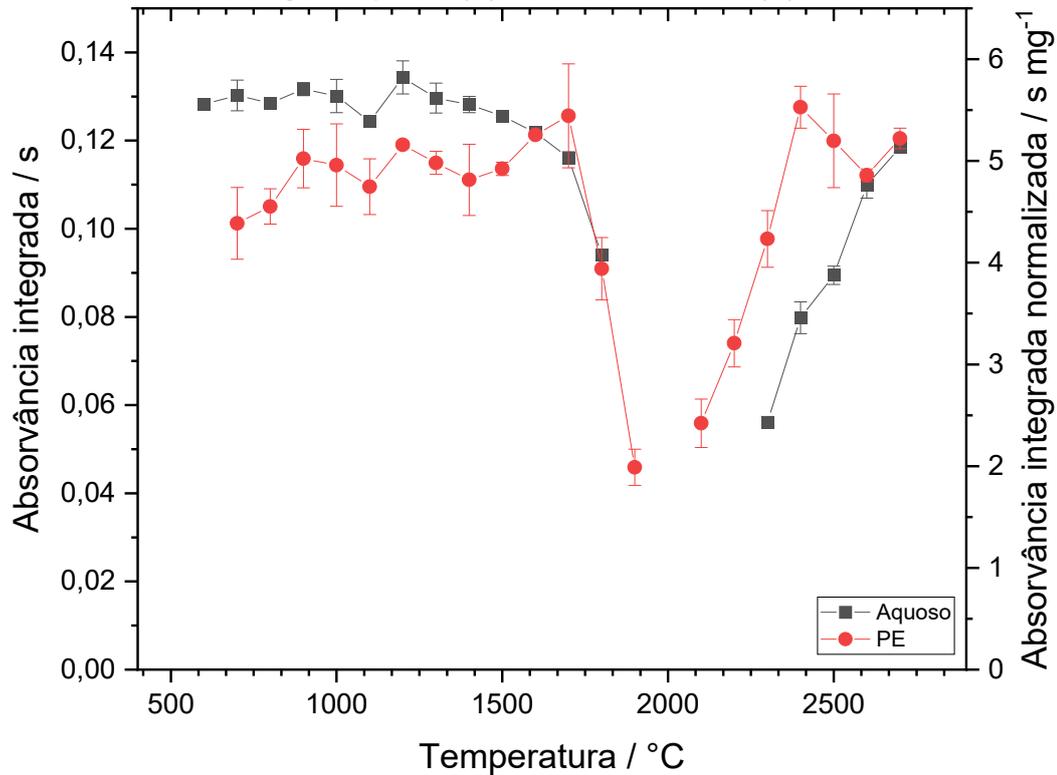
A investigação dos programas de temperatura através da construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cu e Cr estão apresentadas nas Figura 4 e Figura 5, respectivamente. As temperaturas de pirólise e atomização para Cu foram de 900 e 2300 °C, respectivamente. As temperaturas de pirólise e atomização para Cr foram de 900 e 2600 °C, respectivamente. Por se tratar de dois elementos termicamente estáveis, não houve necessidade de uso de modificador químico.

Figura 4 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 100 pg de Cu em solução aquosa (■) e amostra de PE (●).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 - Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 100 pg de Cr em solução aquosa (■) e amostra de PE (●).



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para a determinação dos analitos, foram preparadas duas curvas de calibração em amostragem sólida para cada analito, por meio de calibração com padrões aquosos e calibração com polímero sólido adicionado de padrões aquosos. Os analitos Cd, Cu e Cr tiveram curvas de calibração com polímero sólido preparadas com PTFE enriquecido com padrões aquosos. Para Pb, a utilização do PTFE em conjunto com os padrões aquosos apresentou ruídos espectrais nas condições de pirólise e atomização utilizadas. A substituição do PTFE pelo PMMA, outro polímero que não apresentou a presença dos analitos em estudo, tornou possível a construção da curva com uma matriz semelhante à das amostras analisadas e foi o polímero empregado. A cada medição, utilizou-se cerca de 1 mg dos polímeros sólidos.

Adicionalmente, para Cr, preparou-se uma curva de calibração em amostragem sólida, utilizando massas diferentes do CRM sólido NIST RM 8415, com o objetivo de comparar as curvas preparadas com padrões aquosos com aquela preparada

utilizando o CRM, de forma a avaliar se as interações diferenciadas entre analito e matriz causam algum efeito na determinação do analito.

As curvas de calibração sólidas foram comparadas entre si para verificar qual se adequava mais às amostras utilizadas. Também foi preparada uma curva de calibração em amostragem líquida, com o uso de padrões aquosos, a fim de quantificar as amostras digeridas. No geral, foram observados valores de RSD inferiores a 10% para as amostras sólidas e inferiores a 5% para as amostras digeridas.

Diferentes CRMs foram utilizados para aferir a validade das curvas de calibração preparadas. Todavia, CRMs de matriz polimérica não estavam disponíveis, fazendo com que fossem utilizadas amostras certificadas de outras matrizes. Desta forma, a comparação com as curvas de calibração deve ser feita com cautela.

Algumas das amostras utilizadas apresentaram concentrações relativamente elevadas para Cd e Cr. Nestes casos, uma estratégia possível seria proceder com a diluição da amostra sólida, utilizando um polímero livre dos analitos em estudo. Nesse sentido, adotou-se a mistura de PTFE aos polímeros em análise, como tentativa de produzir um “sólido diluído” que apresentasse concentrações compatíveis com uma medição por GF AAS. Todavia, observou-se uma dificuldade significativa em produzir amostras diluídas homogêneas, o que resultou em um aumento substancial na imprecisão das medições, estipulada pelos valores de RSD. Os valores de RSD para Cd chegaram a níveis superiores a 80% e para Cr, próximos de 70%. Desta forma, o preparo por diluição não foi considerado para o processo de quantificação.

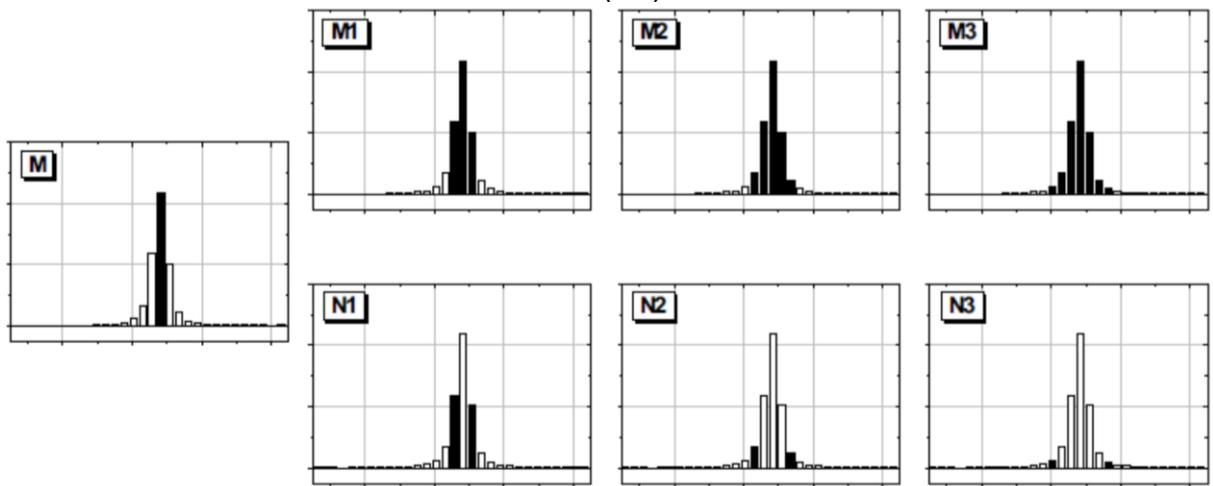
De acordo com os testes efetuados, é possível realizar análises com baixos desvios padrão utilizando quantidades de amostra superiores a 0,05 mg. Valores de massa inferiores refletiram em amostragem pouco significativa e baixa homogeneidade, resultado em imprecisão. Ozbek *et al.* (2015) verificaram que massas entre 0,05 e 0,70 mg garantem boa linearidade de resposta entre quantidade de amostra e absorvância e quantidades maiores que 0,70 mg não garantiram que todo o analito fosse devidamente atomizado.

Optou-se por desenvolver estratégias que permitissem a quantificação para estes elementos utilizando suas linhas de absorção principais com a diminuição na sensibilidade. Para Cr, foi possível a quantificação utilizando-se os pixels -3 e +3 (Figura 6, N3). Para Cd, foi possível a quantificação utilizando-se apenas o pixel central (Figura 6, M) em conjunto com uma vazão de 0,1 L min⁻¹ de Ar durante a etapa de atomização. Essa estratégia visa simplificar o processo de quantificação, podendo

obter faixas de trabalho expandidas sem a necessidade de proceder com diluição ou mudança para linhas secundárias.

A Figura 6 exemplifica a possibilidade de utilização de diferentes áreas de integração, possibilitado pelo HR-CS AAS. Considera-se que o pixel central, representado por M, localiza-se exatamente no centro da gaussiana do pico de absorção atômica. Por padrão, as medições são feitas utilizando-se a condição representada por M1, considerando o pixel central e os pixels imediatamente adjacentes ($CP \pm 1$).

Figura 6 - Definição de pixel central (M), possibilidade de utilização de diferentes áreas de integração sob o comprimento de onda (M_x) e utilização de pixels adjacentes (N_x).



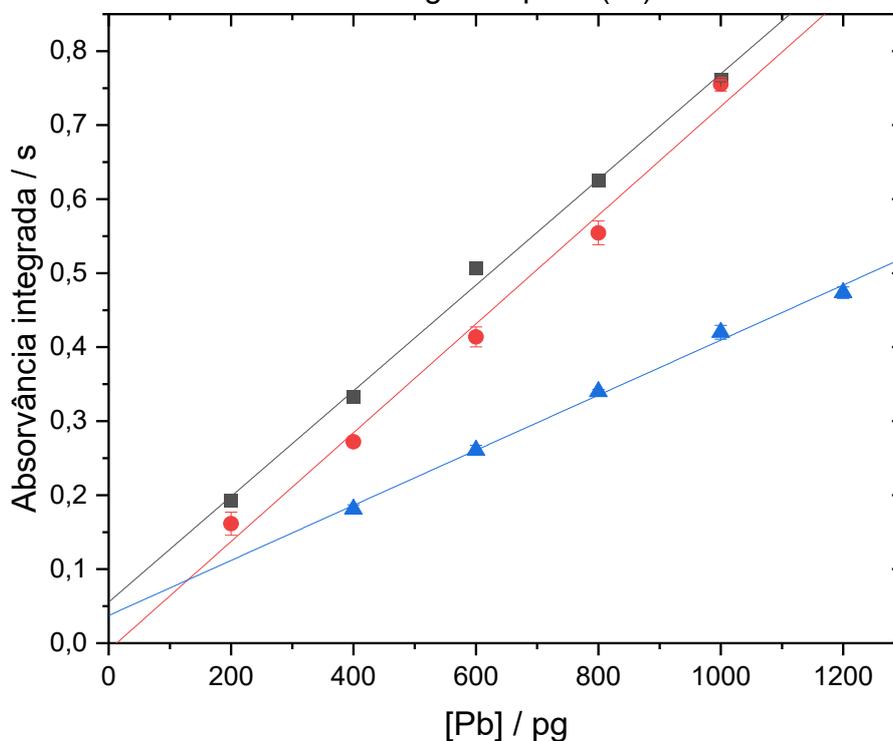
Fonte: Welz *et al.*, 2005 *apud* Dos Santos, 2012.

5.2.1 Quantificação de Pb

Para a quantificação de Pb, foram feitas duas curvas de calibração em amostragem sólida e uma curva de calibração em amostragem líquida, que estão apresentadas na Figura 7 e tem seus parâmetros de mérito apresentados na Tabela 3.

As curvas de calibração obtidas por calibração com tubo e plataforma para análise de sólidos não diferiram estatisticamente entre si quanto às suas inclinações, com valor de t calculado de 1,95, menor que o t crítico de 2,78, com 95% de confiança. Entretanto, ao aferir sua exatidão com a utilização de CRM, verificou-se que apenas a curva de calibração com PMMA adicionado de padrões aquosos permitiu obter boa exatidão, verificada por meio de teste t . Desta forma, a quantificação das amostras poliméricas foi realizada em amostragem sólida utilizando-se a curva de calibração

Figura 7 - Curvas de calibração para determinação de Pb através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 - Parâmetros de mérito para determinação de Pb através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

Parâmetro	Amostragem sólida, padrões aquosos (■)	Amostragem sólida, PMMA enriquecido (●)	Amostragem líquida, padrões aquosos (▲)
Comprimento de onda / nm	217,0005	217,0005	217,0005
Píxeis	CP ± 1	CP ± 1	CP ± 1
Faixa de trabalho / pg	200 - 1000	200 - 1000	400 - 1200
Inclinação / s pg ⁻¹	$(7,139 \pm 0,241) \cdot 10^{-4}$	$(7,349 \pm 0,457) \cdot 10^{-4}$	$(3,721 \pm 0,149) \cdot 10^{-4}$
Intercepto / s	$0,05549 \pm 0,01601$	$-0,00956 \pm 0,03032$	$0,03737 \pm 0,01268$
R ²	0,99658	0,98853	0,99519
Massa característica / pg	6	6	12
LOD / pg	12	11	12
LOD / µg g ⁻¹	0,1	0,1	0,1
LOQ / pg	35	34	35
LOQ / µg g ⁻¹	0,4	0,3	0,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

com PMMA enriquecido. As informações relacionadas aos CRMs encontram-se na Tabela 4. A adição do polímero na construção da curva de calibração fez com que pudesse ser simulada a interação entre o analito e a matriz de forma mais efetiva, o que fez com que as amostras tivessem sua exatidão atestada.

A curva de calibração com PMMA adicionado de padrões aquosos, em amostragem sólida, teve sua inclinação diferindo estatisticamente da inclinação da curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida, com valor de t calculado de 17,75, maior que o t crítico de 2,78, com 95% de confiança. O esperado é que as curvas apresentassem sensibilidade semelhante entre si. Uma hipótese é que a ausência do orifício de injeção no tubo de amostragem sólida reduza as perdas por difusão e, com isso, aumente o tempo de residência do analito, aumentando a sensibilidade.

As amostras de PE e PA foram submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas, a fim de comparar seus resultados com os obtidos através da análise direta de sólidos. As informações encontram-se na Tabela 4. Os valores de t calculado comparando os dois métodos para as amostras de PE e PA foram de 0,51 e 0,80, respectivamente, considerando variâncias equivalentes por teste F. Por serem menores que o t crítico de 2,78, com graus de liberdade de 4 e nível de confiança de 95%, o método proposto por análise direta de sólidos se mostrou estatisticamente equivalente ao obtido por digestão ácida quantificada por amostragem líquida.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a determinação de Pb em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PMMA enriquecido com padrões aquosos (●).

Amostra	Valor de referência / $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor obtido / $\mu\text{g g}^{-1}$	Curva de calibração	t calculado	GL
NIST RM 8433	0,140 \pm 0,034	0,077 \pm 0,003 0,137 \pm 0,007	Padrões aquosos (■) PMMA enriquecido (●)	36,37 0,74	2 2
IRMM BCR 186	0,306 \pm 0,011	0,047 \pm 0,072 0,281 \pm 0,030	Padrões aquosos (■) PMMA enriquecido (●)	6,23 1,44	2 2
PE	14,574 \pm 1,032	14,943 \pm 0,696	PMMA enriquecido (●)	0,51	4
PA	1,478 \pm 0,070	1,512 \pm 0,024	PMMA enriquecido (●)	0,80	4
PP	-	0,108 \pm 0,010	PMMA enriquecido (●)	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notas: Valores de referência certificados para os CRMs NIST RM 8433 e IRMM BCR 186. Valores de referência para amostras de PE e PA se tratam de valores obtidos para as amostras digeridas e quantificadas em curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

Valores de t expressos com nível de confiança de 95%. Para GL = 2, t crítico = 4,30; para GL = 4, t crítico = 2,78.

5.2.2 Quantificação de Cd

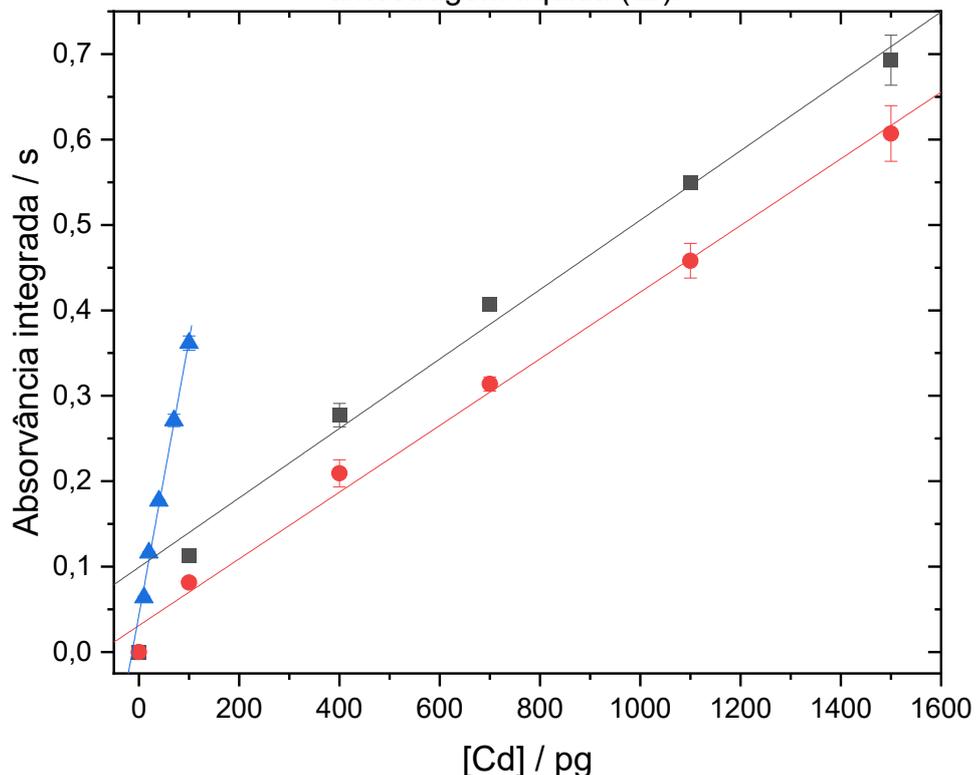
Para a quantificação de Cd, foram preparadas duas curvas de calibração com

tubos para análise de sólidos e uma curva de calibração em amostragem líquida, apresentadas na Figura 8. Seus parâmetros de mérito se apresentam na Tabela 5.

As curvas de calibração obtidas por amostragem sólida não diferiram estatisticamente entre si quanto a suas inclinações, com valor de t calculado de 1,65, menor que o t crítico de 2,78, com 95% de confiança. Entretanto, ao aferir sua exatidão com a utilização de CRM, verificou-se que apenas a curva de calibração com PTFE adicionado de padrões aquosos foi capaz de obter os resultados com exatidão, através da realização de teste t . Desta forma, a quantificação das amostras poliméricas foi realizada em amostragem sólida utilizando-se a curva de calibração com PTFE enriquecido. As informações relacionadas aos CRMs encontram-se na Tabela 6.

Vale ressaltar que a diferença de sensibilidade quase 10 vezes maior da curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida em comparação com as curvas de calibração em amostragem sólida se deu devido à estas últimas terem sido preparadas com fluxo de Ar na etapa de atomização e à utilização de apenas o pixel central (CP), a fim de redução na sensibilidade da análise.

Figura 8 - Curvas de calibração para determinação de Cd através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 - Parâmetros de mérito para determinação de Cd através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

Parâmetro	Amostragem sólida, padrões aquosos (■)	Amostragem sólida, PTFE enriquecido (●)	Amostragem líquida, padrões aquosos (▲)
Comprimento de onda / nm	228,8018	228,8018	228,8018
Píxeis	CP	CP	CP ± 1
Faixa de trabalho / pg	100 - 1500	100 - 1500	10 - 100
Inclinação / s pg ⁻¹	(4,064 ± 0,220) · 10 ⁻⁴	(3,902 ± 0,161) · 10 ⁻⁴	(32,24 ± 1,235) · 10 ⁻⁴
Intercepto / s	0,09926 ± 0,01993	0,03108 ± 0,01331	0,04327 ± 0,0072
R ²	0,99132	0,99327	0,99561
Massa característica / pg	10	11	1
LOD / pg	19	20	2
LOD / µg g ⁻¹	0,2	0,2	0,02
LOQ / pg	57	59	7,2
LOQ / µg g ⁻¹	0,6	0,6	0,07

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notas: As curvas de calibração com amostragem sólida utilizaram vazão mínima de Ar durante a etapa de atomização.

A amostra de PE foi submetida a digestão ácida assistida por micro-ondas, a fim de comparar seus resultados com os obtidos através da amostragem sólida. As informações encontram-se na Tabela 6. O valor de *t* calculado comparando os dois métodos para a amostra foi de 1,91, considerando variâncias equivalentes por teste F. Por ser menor que o *t* crítico de 2,78, com graus de liberdade de 4 e nível de confiança de 95%, o método proposto por amostragem sólida se mostrou estatisticamente equivalente ao obtido por digestão ácida quantificada por amostragem líquida. A amostra de PA também passou pelo processo de digestão ácida, porém apresentou concentração menor que o limite de detecção.

Tabela 6 - Resultados obtidos para a determinação de Cd em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●).

Amostra	Valor de referência / µg g ⁻¹	Valor obtido / µg g ⁻¹	Curva de calibração	t calculado	GL
IRMM	2,71 ± 0,15	2,300 ± 0,030	Padrões aquosos (■)	23,67	2
BCR 186		2,880 ± 0,069	PTFE enriquecido (●)	4,27	2
NRC	19,4 ± 0,6	14,177 ± 0,917	Padrões aquosos (■)	9,87	2
Dolt 3		16,866 ± 1,692	PTFE enriquecido (●)	2,59	2
PE	19,156 ± 0,611	17,165 ± 1,694	PTFE enriquecido (●)	1,91	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notas: Valores de referência certificados para os CRMs IRMM BCR 186 e NRC Dolt 3. Valores de referência para amostra de PE se trata de valor obtido para a amostra digerida e quantificada em curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

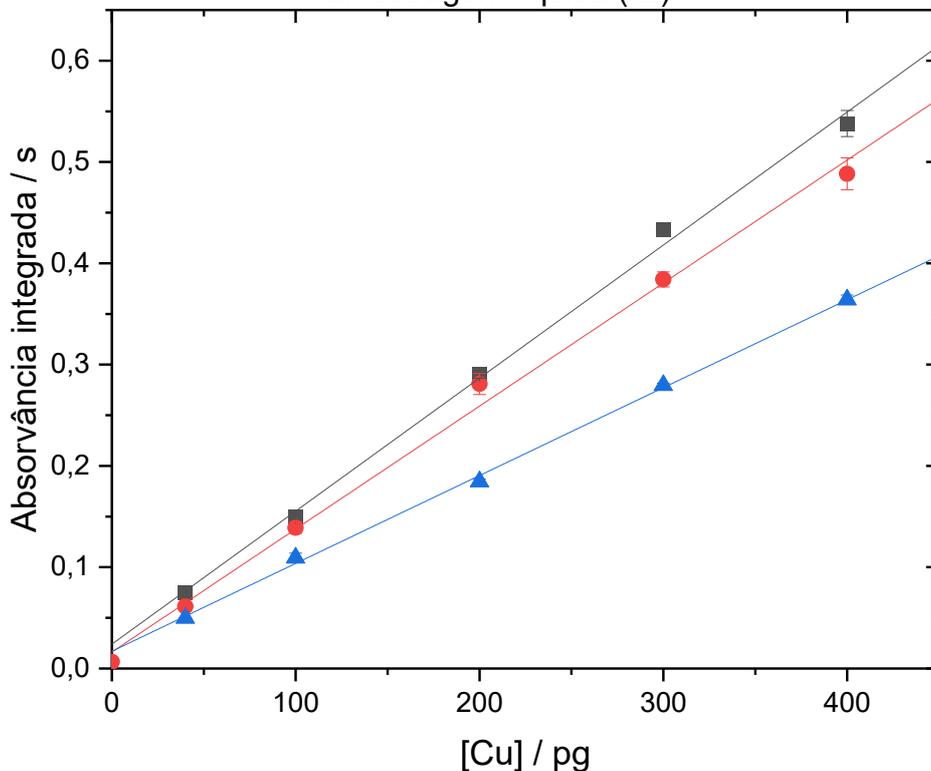
Valores de *t* expressos com nível de confiança de 95%. Para GL = 2, *t* crítico = 4,30; para GL = 4, *t* crítico = 2,78.

5.2.3 Quantificação de Cu

Para a quantificação de Cu, foram feitas duas curvas de calibração em amostragem sólida e uma curva de calibração em amostragem líquida. As curvas de calibração estão apresentadas na Figura 9 e seus parâmetros de mérito se apresentam na Tabela 7.

As curvas de calibração obtidas por amostragem sólida diferiram estatisticamente entre si quanto a suas inclinações, com valor de t calculado de 5,53, maior que o t crítico de 2,78, com 95% de confiança. Ao aferir sua exatidão com a utilização de CRM, verificou-se que apenas a curva de calibração com PTFE adicionado de padrões aquosos foi capaz de reproduzir os resultados, verificado pelo teste t para 95% de confiança estatística. Desta forma, a quantificação nas amostras poliméricas foi realizada em amostragem sólida utilizando-se a curva de calibração com PTFE enriquecido. As informações relacionadas aos CRMs encontram-se na Tabela 8.

Figura 9 - Curvas de calibração para determinação de Cu através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Parâmetros de mérito para determinação de Cu através de calibração com padrões aquosos em amostragem sólida (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (●) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

Parâmetro	Amostragem sólida, padrões aquosos (■)	Amostragem sólida, PTFE enriquecido (●)	Amostragem líquida, padrões aquosos (▲)
Comprimento de onda / nm	324,7540	324,7540	324,7540
Píxeis	CP ± 1	CP ± 1	CP ± 1
Faixa de trabalho / pg	40 - 400	40 - 400	40 - 400
Inclinação / s pg ⁻¹	(13,13 ± 0,40) · 10 ⁻⁴	(12,14 ± 0,40) · 10 ⁻⁴	(8,674 ± 0,172) · 10 ⁻⁴
Intercepto / s	0,02406 ± 0,00971	0,01623 ± 0,00896	0,01701 ± 0,00423
R ²	0,99729	0,99568	0,99882
Massa característica / pg	3	4	5
LOD / pg	2	2	4
LOD / µg g ⁻¹	0,02	0,02	0,04
LOQ / pg	5	5	11
LOQ / µg g ⁻¹	0,05	0,05	0,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras de PE e PA foram submetidas a digestão ácida assistida por micro-ondas, a fim de comparar seus resultados com os obtidos através da amostragem sólida. As informações encontram-se na Tabela 8. Os valores de *t* calculado comparando os dois métodos para as amostras de PE e PA foram de 1,48 e 1,37, respectivamente, considerando variâncias equivalentes por teste F. Por serem menores que o *t* crítico de 2,78, com graus de liberdade de 4 e nível de confiança de 95%, o método proposto por amostragem sólida se mostrou estatisticamente equivalente ao obtido por digestão ácida quantificada por amostragem líquida.

Tabela 8 - Resultados obtidos para a determinação de Cu em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■) e calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●).

Amostra	Valor de referência / µg g ⁻¹	Valor obtido / µg g ⁻¹	Curva de calibração	t calculado	GL
NIST RM 8433	2,47 ± 0,40	2,169 ± 0,168	Padrões aquosos (■)	3,10	2
		2,386 ± 0,167	PTFE enriquecido (●)	0,87	2
NIST SRM 1575	3,0 ± 0,3	2,246 ± 0,228	Padrões aquosos (■)	5,73	2
		2,458 ± 0,246	PTFE enriquecido	3,82	2
PE	13,405 ± 0,751	12,015 ± 1,444	PTFE enriquecido (●)	1,48	4
PA	0,127 ± 0,007	0,136 ± 0,009	PTFE enriquecido (●)	1,37	4
PP	-	0,155 ± 0,006	PTFE enriquecido (●)	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

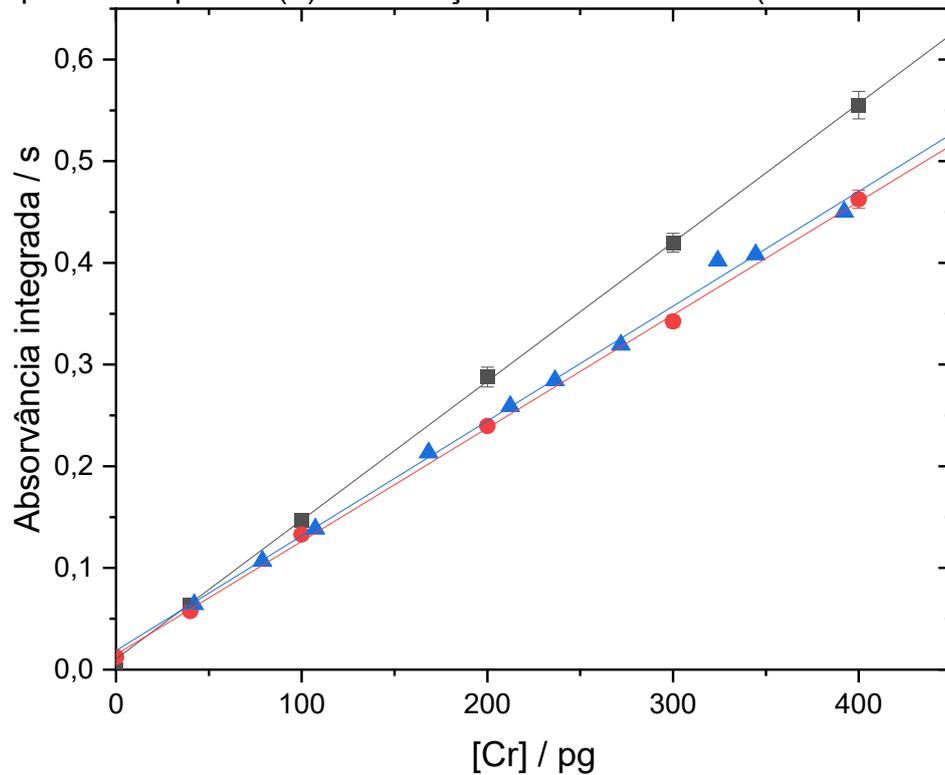
Notas: Valores de referência certificados para os CRMs NIST RM 8433 e NIST SRM 1575. Valores de referência para amostras de PE e PA se tratam de valores obtidos para as amostras digeridas e quantificadas em curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (▲).

Valores de *t* expressos com nível de confiança de 95%. Para GL = 2, *t* crítico = 4,30; para GL = 4, *t* crítico = 2,78.

5.2.4 Quantificação de Cr

Para a quantificação de Cr, foram preparadas três curvas de calibração em amostragem sólida, que se apresentam na Figura 10 e têm seus parâmetros de mérito apresentados na Tabela 9.

Figura 10 - Curvas de calibração para determinação de Cr em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Parâmetros de mérito para determinação de Cr em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).

Parâmetro	Padrões aquosos (■)	PTFE enriquecido (●)	CRM sólido (▲)
Comprimento de onda / nm	357,8687	357,8687	357,8687
Píxeis	CP ± 1	CP ± 1	CP ± 1
Faixa de trabalho / pg	40 - 400	40 - 400	42,18 - 392,20
Inclinação / s pg ⁻¹	$(13,80 \pm 0,095) \cdot 10^{-4}$	$(11,13 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$(11,29 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$
Intercepto / s	$0,00614 \pm 0,00233$	$0,0149 \pm 0,00327$	$0,01873 \pm 0,00549$
R ²	0,99986	0,99931	0,99843
Massa característica / pg	3	4	4
LOD / pg	3	4	4
LOD / µg g ⁻¹	0,03	0,04	0,04
LOQ / pg	9,2	11	11
LOQ / µg g ⁻¹	0,09	0,1	0,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas obtidas com PTFE enriquecido e com CRM sólido diferiram estatisticamente quanto às suas inclinações quando comparadas à curva obtida por calibração com padrões aquosos, com valores de t calculado de 62,84 e 59,08, respectivamente, maiores que o t crítico de 2,78, com 95% de confiança. Ao aferir sua exatidão com a utilização de outro CRM (NIST SRM 1635), verificou-se que apenas as curvas de calibração com PTFE enriquecido e com CRM sólido foram capazes de reproduzir os resultados, através da realização de teste t . As informações relacionadas ao CRM encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos para a determinação de Cr em CRM em amostragem sólida através de calibração com padrões aquosos (■), calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (●) e calibração com CRM sólido (NIST RM 8415) (▲).

Amostra certificada	Valor certificado / $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor obtido / $\mu\text{g g}^{-1}$	Curva de calibração	t calculado
NIST SRM 1635	2,5 ± 0,3	1,733 ± 0,083	Padrões aquosos (■)	16,01
		2,207 ± 0,216	PTFE enriquecido (●)	2,35
		2,142 ± 0,217	CRM sólido (▲)	2,86

Fonte: Elaborada pelo autor.

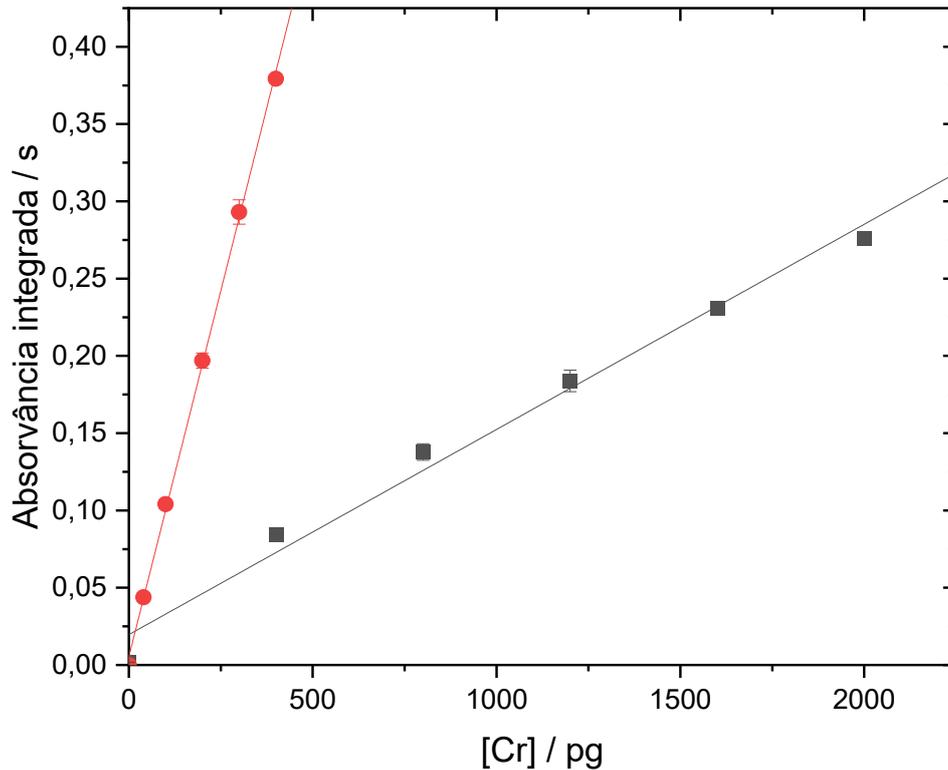
Notas: Valores de t expressos com nível de confiança de 95% e GL = 2, com t crítico = 4,30.

Em relação às curvas de calibração com PTFE enriquecido e com CRM sólido, ambas as curvas apresentam interação mais efetiva entre o analito e a matriz, sendo as curvas que reproduziram o valor certificado do CRM. A quantificação das amostras poliméricas em amostragem sólida foi realizada considerando a curva de calibração com PTFE adicionado de padrões aquosos, uma vez que é mais prática para ser preparada e possui menos custos envolvidos. Para a quantificação, construiu-se uma nova curva de calibração em amostragem sólida com PTFE enriquecido em uma diferente faixa de trabalho. Também foi realizada uma curva de calibração em amostragem líquida, por meio de calibração com padrões aquosos, a fim de quantificar as amostras digeridas. Ambas as curvas estão apresentadas na Figura 11 e seus parâmetros de mérito se apresentam na Tabela 11.

As amostras de PE e PA foram submetidas a digestão ácida assistida por micro-ondas, a fim de comparar seus resultados com os obtidos através da amostragem sólida. As informações encontram-se na Tabela 12. Os valores de t calculado comparando os dois métodos para as amostras de PE e PA foram de 2,42 e 2,76, respectivamente, considerando variâncias equivalentes por teste F. Por serem menores que o t crítico de 2,78, com graus de liberdade de 4 e nível de confiança de 95%,

o método proposto por amostragem sólida se mostrou estatisticamente equivalente ao obtido por digestão ácida quantificada por amostragem líquida.

Figura 11 - Curvas de calibração para determinação de Cr através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (■) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (●).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 - Parâmetros de mérito para determinação de Cr através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos em amostragem sólida (■) e calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (●).

Parâmetro	Amostragem sólida, PTFE enriquecido (■)	Amostragem líquida, padrões aquosos (●)
Comprimento de onda / nm	357,8687	357,8687
Píxeis	-3, +3	CP ± 1
Faixa de trabalho / pg	400 – 2000	40 – 400
Inclinação / s pg ⁻¹	$(1,327 \pm 0,079) \cdot 10^{-4}$	$(9,468 \pm 0,133) \cdot 10^{-4}$
Intercepto / s	$0,01965 \pm 0,00956$	$0,00538 \pm 0,00299$
R ²	0,98605	0,99921
Massa característica / pg	33	5
LOD / pg	32	2
LOD / µg g ⁻¹	0,3	0,02
LOQ / pg	94	7
LOQ / µg g ⁻¹	0,9	0,07

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 - Resultados obtidos para a determinação de Cr em CRMs e em amostras poliméricas em amostragem sólida através de calibração com PTFE enriquecido com padrões aquosos (■).

Amostra	Valor de referência / $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor obtido / $\mu\text{g g}^{-1}$	t calculado	GL
NIST SRM 1635	2,5 \pm 0,3	2,304 \pm 0,182	1,87	2
NIST SRM 1573	4,5 \pm 0,5	4,493 \pm 0,440	0,03	2
PE	16,486 \pm 0,270	17,912 \pm 0,985	2,42	4
PA	14,002 \pm 0,674	12,542 \pm 0,622	2,76	4
PP	-	3,129 \pm 0,124	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notas: Valores de referência certificados para os CRMs NIST SRM 1635 e NIST SRM 1573. Valores de referência para amostras de PE e PA se tratam de valores obtidos para as amostras digeridas e quantificadas em curva de calibração com padrões aquosos em amostragem líquida (●).

Valores de *t* expressos com nível de confiança de 95%. Para GL = 2, *t* crítico = 4,30; para GL = 4, *t* crítico = 2,78.

5.2.5 Comparação do método

O método proposto, de quantificação de metais em microplásticos com análise direta de sólidos, pode ser comparado com o método obtido pela digestão ácida e com outros métodos encontrados na literatura. Uma comparação encontra-se na Tabela 13. Observa-se que o método proposto utiliza quantidades baixas de amostra e possui LOQ semelhante ou melhor do que a maioria dos demais apresentados.

Tabela 13 - Comparação do método proposto com outros reportados na literatura.

Preparo de amostra	Massa de amostra utilizada / mg	Instrumentação	Analito	LOQ / $\mu\text{g g}^{-1}$	Referência
Nenhum	0,05 - 0,2	SS-HR-CS-GF AAS	Pb	0,3	Este trabalho
			Cd	0,6	
			Cu	0,05	
			Cr	0,1	
Digestão em meio ácido assistida por micro-ondas	50 - 250	HR-CS-GF AAS	Pb	0,4	Este trabalho
			Cd	0,07	
			Cu	0,1	
			Cr	0,07	
Digestão em meio ácido assistida por micro-ondas	200	ICP-MS	Pb	2,8	SCOPETANI <i>et al.</i> , 2022
			Cd	1,3	
			Cu	11	
			Cr	8,1	
Moagem	2000	LA-ICP-MS	Pb	0,17	VOSS <i>et al.</i> , 2017
			Cd	1,55	
			Cr	6,93	
Moagem	0,1 - 4	SS-GF AAS	Pb	0,07	DUARTE <i>et al.</i> , 2010
			Cd	0,0025	
Moagem com faca de cerâmica	0,05 - 0,7	SS-HR-CS-GF AAS	Pb	0,12	OZBEK <i>et al.</i> , 2015

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, foi possível realizar a determinação de Pb, Cd, Cu e Cr em amostras de microplásticos por meio de análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite. Desta forma, é possível incrementar a frequência analítica das análises através de etapas de menor complexidade que envolvam o tratamento de amostras que sejam menos poluentes e agressivas quando comparadas aos métodos comumente empregados.

Foi realizada a investigação dos programas de temperatura através da construção de curvas de pirólise e de atomização, que indicaram as temperaturas ótimas para tais etapas para cada analito. A avaliação do uso de Pd como modificador químico apontou que a determinação de Pb e Cd pôde ser realizada sem sua utilização, uma vez que as temperaturas de pirólise obtidas, mesmo sendo menores, foram suficientes para eliminar a matriz de forma efetiva.

Foram construídas diferentes curvas de calibração para avaliar qual seria mais adequada para seguir com a análise quantitativa. A estratégia que se mostrou efetiva para todos os analitos investigados foi a curva de calibração preparada utilizando padrões em solução aquosa com a adição de uma matriz polimérica sem a presença dos analitos de interesse, que simulasse, de forma efetiva, a interação entre a matriz e os analitos. Os resultados foram comparados com os obtidos por digestão ácida assistida por micro-ondas e não diferiram estatisticamente, atestando o método proposto.

Como perspectivas futuras, almeja-se avaliar a capacidade de adsorção e desorção dos metais em microplásticos em meio aquoso, a fim de verificar se parâmetros físico-químicos e a natureza do material polimérico podem influenciar nesse processo de adsorção, levando a um indicador da quantidade de metais que pode ser transportada e consumida por seres vivos através da água pela identificação da isoterma de adsorção que melhor prevê o comportamento do sistema. Alguns parâmetros que podem ser avaliados são pH, força iônica, tamanho e composição das partículas microplásticas e irradiação ultravioleta, inclusive simulando fluidos biológicos. Pode-se utilizar de análise quimiométrica para auxiliar na avaliação da interação entre tais parâmetros.

REFERÊNCIAS

- AKHBARIZADEH, R.; MOORE, F.; KESHAVARZI, B. Investigating a probable relationship between microplastics and potentially toxic elements in fish muscles from northeast of Persian Gulf. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 154–163, 1 jan. 2018.
- ANALYTIK JENA. **contrAA 700: High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer User Manual**. , jan. 2014.
- ASHTON, K.; HOLMES, L.; TURNER, A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 2050–2055, 1 nov. 2010.
- CINCINELLI, A.; SCOPETANI, C.; CHELAZZI, D.; LOMBARDINI, E.; MARTELLINI, T.; KATSOYIANNIS, A.; FOSSI, M. C.; CORSOLINI, S. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR. **Chemosphere**, v. 175, p. 391–400, 1 maio 2017.
- COLE, M.; LINDEQUE, P.; HALSBAND, C.; GALLOWAY, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 1 dez. 2011.
- DE SCHRIJVER, I.; ARAMENDIA, M.; VINCZE, L.; RESANO, M.; DUMOULIN, A.; VANHAECKE, F. 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. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 11, p. 1185–1194, 1 nov. 2007.
- DOS SANTOS, B. A. S. **Otimização de procedimento para a determinação de manganês em amplo intervalo de concentração por espectrometria de absorção atômica em chama**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2012.
- DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, Brazilian National Meeting of Analytical Chemistry, 2009. v. 96, n. 1, p. 102–107, 1 set. 2010.
- GASPAR, L.; BARTMAN, S.; COPPOTELLI, G.; ROSS, J. M. Acute Exposure to Microplastics Induced Changes in Behavior and Inflammation in Young and Old Mice. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 15, p. 12308, jan. 2023.
- GODOY, V.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; QUESADA, L.; MARTÍN-LARA, M. A. The potential of microplastics as carriers of metals. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113363, 1 dez. 2019.
- HOLMES, L. A.; TURNER, A.; THOMPSON, R. C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. **Marine Chemistry**, Estuarine Biogeochemistry. v. 167, p. 25–32, 20 dez. 2014.
- KOELMANS, B.; PAHL, S.; BACKHAUS, T.; BESSA, F.; VAN CALSTER, G.; CONTZEN, N.; CRONIN, R.; GALLOWAY, T.; HART, A.; HENDERSON, L.;

KALCIKOVA, G.; KELLY, F.; KOLODZIEJCZYK, B.; MARKU, E.; POORTINGA, W.; RILLIG, M.; VAN SEBILLE, E.; STEG, L.; STEINHORST, J.; STEIDL, J.; SYBERG, K.; THOMPSON, R.; WAGNER, M.; VAN WEZEL, A.; WYLES, K.; WRIGHT, S. **A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society**. Berlin: SAPEA, 2019.

KURNIAWAN, S. B.; ABDULLAH, S. R. S.; IMRON, M. F.; ISMAIL, N. 'IZZATI. Current state of marine plastic pollution and its technology for more eminent evidence: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123537, 1 jan. 2021.

KUTRALAM-MUNIASAMY, G.; PÉREZ-GUEVARA, F.; ELIZALDE-MARTÍNEZ, I.; SHRUTI, V. C. Review of current trends, advances and analytical challenges for microplastics contamination in Latin America. **Environmental Pollution**, v. 267, p. 115463, 1 dez. 2020.

LI, W.; LO, H.-S.; WONG, H.-M.; ZHOU, M.; WONG, C.-Y.; TAM, N. F.-Y.; CHEUNG, S.-G. Heavy metals contamination of sedimentary microplastics in Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, p. 110977, 1 abr. 2020.

L'VOV, B. V. Mechanism of action of a palladium modifier. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 11, p. 1659–1668, 1 nov. 2000.

MACHADO, R. C.; ANDRADE, D. F.; BABOS, D. V.; CASTRO, J. P.; COSTA, V. C.; SPERANÇA, M. A.; GARCIA, J. A.; GAMELA, R. R.; PEREIRA-FILHO, E. R. Solid sampling: advantages and challenges for chemical element determination—a critical review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, n. 1, p. 54–77, 2 jan. 2020.

MAO, R.; LANG, M.; YU, X.; WU, R.; YANG, X.; GUO, X. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122515, 5 jul. 2020.

NOMURA, C. S.; SILVA, C. S. DA; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. **Química Nova**, v. 31, p. 104–113, 2008.

OZBEK, N.; USTABASI, G. S.; AKMAN, S. Direct determination of lead in plastic toys by solid sampling high resolution-continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 8, p. 1782–1786, 22 jul. 2015.

PLASTICSEUROPE. **Plastics - the Facts 2022**. **Plastics Europe**, 2022. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>. Acesso em: 19 dez. 2022

RAINIERI, S.; BARRANCO, A. Microplastics, a food safety issue? **Trends in Food Science & Technology**, Keeping Food Safety on the Agenda for 15 years – The SAFE consortium. v. 84, p. 55–57, 1 fev. 2019.

RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; GARCÍA-RUIZ, E.; CRESPO, C.; BELARRA, M. A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct

determination of silver at trace and ultratrace levels. **Analytica Chimica Acta**, v. 571, n. 1, p. 142–149, jun. 2006.

RESANO, M.; BRICEÑO, J.; BELARRA, M. A. 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. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 10th Rio Symposium on Atomic Spectrometry. v. 64, n. 6, p. 520–529, 1 jun. 2009.

RODRIGUES, L. F.; SANTOS, R. F.; BOLZAN, R. C.; DUARTE, F. A.; MATTOS, J. C. P.; FLORES, E. M. M. Feasibility of DS-GF AAS for the determination of metallic impurities in raw material for polymers production. **Talanta**, v. 218, p. 121129, out. 2020.

SCOPETANI, C.; CHELAZZI, D.; CINCINELLI, A.; MARTELLINI, T.; LEINIÖ, V.; PELLINEN, J. Hazardous contaminants in plastics contained in compost and agricultural soil. **Chemosphere**, v. 293, p. 133645, 1 abr. 2022.

SHAHUL HAMID, F.; BHATTI, M. S.; ANUAR, N.; ANUAR, N.; MOHAN, P.; PERIATHAMBY, A. Worldwide distribution and abundance of microplastic: How dire is the situation? **Waste Management & Research**, v. 36, n. 10, p. 873–897, 1 out. 2018.

SHEN, M.; HUANG, W.; CHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y. (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, p. 120138, 1 maio 2020.

SOARES, B. M.; SANTOS, R. F.; BOLZAN, R. C.; MULLER, E. I.; PRIMEL, E. G.; DUARTE, F. A. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 160, p. 454–460, 1 nov. 2016.

VOSS, M.; NUNES, M. A. G.; CORAZZA, G.; FLORES, E. M. M.; MÜLLER, E. I.; DRESSLER, V. L. A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS. **Talanta**, v. 170, p. 488–495, 1 ago. 2017.

WELZ, B.; VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 7, p. 2085–2095, 1 dez. 2007.

WHO. **Microplastics in drinking-water**. 2019. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241516198>. Acesso em: 19 dez. 2020.

YANG, Y.; XIE, E.; DU, Z.; PENG, Z.; HAN, Z.; LI, L.; ZHAO, R.; QIN, Y.; XUE, M.; LI, F.; HUA, K.; YANG, X. Detection of Various Microplastics in Patients Undergoing Cardiac Surgery. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 30, p. 10911–10918, 1 ago. 2023.

ZHANG, Y.; KANG, S.; ALLEN, S.; ALLEN, D.; GAO, T.; SILLANPÄÄ, M. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. **Earth-Science Reviews**, v. 203, p. 103118, 1 abr. 2020.