

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



Dissertação

**Estratégias no preparo de amostras para determinação de Br e Cl  
em polímeros oriundos de equipamentos elétricos e eletrônicos**

**Natanael Rodrigo Xavier Pires**

Pelotas, 2014.

**Natanael Rodrigo Xavier Pires**

**Estratégias no preparo de amostras para determinação de Br e Cl  
em polímeros oriundos de equipamentos elétricos e eletrônicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (área: Biomateriais).

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Foster Mesko

Pelotas, 2014

Natanael Rodrigo Xavier Pires

Estratégias no Preparo de Amostras para a Determinação de Br e Cl em  
Polímeros Oriundos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 18 de fevereiro de 2014.

Banca examinadora:

.....  
Prof. Dra. Márcia Foster Mesko (Orientadora)

.....  
Prof. Dra. Emilene Mendes Becker – UFRGS

.....  
Prof. Dr. Cláudio Martin Pereira de Pereira – UFPel

Dedico este trabalho a minha grande família, aos meus pais Alvacir e Eva, André e Cátia, pelo amor e carinho a mim dedicados, e serem exemplos de trabalho e honestidade. Aos meus irmãos Elisandra, Alex, Ângelo, Francine e Frederico, pelo companheirismo, amizade e alegrias compartilhadas.

**“Ninguém nasce feito, é experimentando-nos  
no mundo que nós nos fazemos.”**

**(Paulo Freire)**

## Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, pela possibilidade de execução deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. **Márcia Foster Mesko** pela orientação, paciência, apoio e oportunidades que ocasionaram o meu crescimento pessoal e profissional, além da amizade construída.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. **Emilene Mendes Becker** pela amizade construída, e pelas valiosas contribuições para este trabalho, e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Cláudio Martin Pereira de Pereira** pela amizade construída, pelas fundamentais contribuições para este trabalho, e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, coordenador do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da UFSM, pela oportunidade de realização de alguns experimentos, e pelas valiosas contribuições para este trabalho.

Aos integrantes do LAQIA (UFSM), em especial a **Rochele Sogari Picolo**, por todo o auxílio na realização deste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais, da UFPel, **Carla de A. Hartwig, Diogo La Rosa Novo, Filipe S. Rondan, Gilberto S. Coelho Junior, Helen R. Oliveira, Isis G. Toralles, Marcelo G. Crizel, Rodrigo M. Pereira e Thais Mazzetti** pelo apoio, amizade e colaboração prestada durante o desenvolvimento deste trabalho, e em especial a colega **Vanize Caldeira da Costa** pelo fundamental apoio em todos os momentos durante esta etapa, além da grande amizade construída.

Agradeço ainda à minha família e amigos por toda a compreensão, apoio, incentivo e carinho, e a todos aqueles que de alguma forma me incentivaram e apoiaram durante essa importante etapa da minha vida.

## Resumo

PIRES, Natanael Rodrigo Xavier. **Determinação de Bromo e Cloro em polímeros oriundos de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.** 2014, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Métodos de preparo de amostra envolvendo a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a piroidrólise foram avaliados para a decomposição de amostras de polímeros provenientes de diferentes resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) para posterior determinação de Br e Cl por cromatografia de íons (IC), bem como de Br por potenciometria com eletrodo íons seletivo (ISE). Na MIC, foram avaliados parâmetros como a massa de amostra, bem como a solução absorvedora mais adequada para reter e estabilizar os analitos, enquanto que na piroidrólise, os parâmetros avaliados foram a massa de amostra, as vazões de ar e de água, a temperatura de decomposição e o uso de auxiliar de decomposição da amostra. O método baseado na decomposição por piroidrólise não foi adequado para a decomposição da amostra para a subsequente determinação de Br e Cl por IC e ISE, uma vez que a decomposição foi incompleta. Todavia, cabe ressaltar que por meio da MIC foi possível decompor 400 mg de amostra utilizando como solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol  $\text{l}^{-1}$ . Nessas condições foram obtidas concordâncias com o material de referência certificado ERM-EC680k superiores a 94% para ambos os analitos por IC. O método baseado na decomposição das amostras por MIC e determinação de Br e Cl por IC apresenta como vantagens a capacidade multielementar, bem como o fato de apresentar menores desvios padrão relativo (RSDs) e limites de detecção (LDs) (6,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Br e 60,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cl), quando comparado ao método envolvendo a determinação de Br por ISE (118  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). No entanto, o método por ISE apresenta como vantagem o baixo custo, podendo ser usado para a determinação de Br em polímeros provenientes de REEE. Assim, a MIC associada a IC e ao ISE possibilitou observar que a concentração de Br e Cl varia em uma ampla faixa de concentração nas amostras analisadas, o que reforça a necessidade do controle de Br e Cl nesses resíduos.

Palavras-chave: Determinação de Br e Cl; polímeros oriundos de REEE; IC; ISE; preparo de amostras; combustão iniciada por micro-ondas; piroidrólise

## Abstract

PIRES, Natanael Rodrigo Xavier. **Determination of Bromine and Chlorine in polymers derived from waste electrical and electronic equipment**. 2014, 100f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Sample preparation methods involving microwave-induced combustion (MIC) or pyrohydrolysis were evaluated for sample decomposition of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) for further determination of bromine and chlorine by ion chromatography (IC) as well as of bromine by potentiometry with ion selective electrode (ISE). For MIC parameters were evaluated as the sample mass as well as the most suitable absorption solution to retain and stabilize the analytes, whereas in the pyrohydrolysis were evaluated the sample mass, the absorbing solution, the flow of air and water, temperature and using aid for the decomposition of the sample. Method based on pyrohydrolysis was not suitable for sample decomposition for further determinations of Br and Cl by IC and ISE, because the decomposition was incomplete. However, through the MIC was possible to decompose 400 mg of sample using  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol  $\text{l}^{-1}$  as absorbing solution. In these conditions, the agreement with certified values for the certified reference material ERM-EC680k was better than 94% for both elements by IC. Method based on decomposition by MIC and determination of Br and Cl by IC present some advantages as the multielemental capacity and lower values for relative standard deviations (RSDs) and limits of detection (LODs) ( $6,9 \mu\text{g g}^{-1}$  for Br e  $60,4 \mu\text{g g}^{-1}$  for Cl), when compared with the method involving the determination of Br by ISE ( $118 \mu\text{g g}^{-1}$ ). However, the ISE presents advantage related to low cost associated with the acquisition and maintenance, and it could be considered an alternative for the determination of Br in polymers from WEEE. Thus, using MIC associated with IC and ISE was possible to observe that the concentration of Br and Cl varied significantly in polymers from different types of WEEE, the which reinforces the need of to control the concentration of Br and Cl these residues.

Key-words: Br and Cl determination; polymers from WEE; IC; ISE; sample preparation; microwave-induced combustion; pyrohydrolysis

## Lista de Figuras

	Página
<b>Figura 1 -</b> Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2012. Fonte: ABIPlast, 2013.....	21
<b>Figura 2 -</b> Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas (MESKO, 2008).....	31
<b>Figura 3 -</b> Sistema proposto por Antes (2007) para a decomposição de amostras de coque, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e petróleo extrapesado. Bomba de ar (A); fluxômetro (B); conectores de PTFE (C); sistema para a geração do vapor d'água (D); frasco retentor de gotas d'água (E); reator de quartzo (F); suporte de quartzo (G); forno eletrotérmico (H); frasco condensador (I); serpentina (J); frasco coletor.....	37
<b>Figura 4 -</b> Forno de micro-ondas comercial <i>Multiwave 3000</i> ®(a), Rotor equipado com oito frascos de quartzo (b).....	45
<b>Figura 5 -</b> Dispositivo de quartzo utilizado na MIC como suporte para as amostras.....	45
<b>Figura 6 -</b> Sistema de piroidrólise utilizado para o preparo de amostras. Compressor de ar (1); fluxômetro (2); bomba peristáltica (3); forno eletrotérmico (4); suporte para amostra (5); reator de quartzo (6); sistema de condensação (7); frascos coletores (8).....	47
<b>Figura 7 -</b> Invólucro contendo polímero e $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 6 mol l <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 8 -</b> Visualização do processo de combustão.....	53

- Figura 9** - Pressão máxima atingida no sistema e variação da pressão em função da massa de amostra decomposta por MIC (pressão inicial de oxigênio - 20 atm)..... 60
- Figura 10** - Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de diferentes massas de polímero por MIC com pressão de 20 atm de O<sub>2</sub>: 100 mg (a), 150 mg (b), 200 mg (c), 250 mg (d), 300 mg (e) e 350 mg (f)..... 61
- Figura 11** - Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de 400 mg de polímero por MIC, com 50 µl NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup> e pressão de O<sub>2</sub> de 20 atm..... 61
- Figura 12** - Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de 450 mg de polímero por MIC, com 50 µl NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup> e pressão de O<sub>2</sub> de 20 atm (a). Detalhe do suporte de quartzo contendo resíduo inorgânico da amostra de polímero (b).. 62
- Figura 13** - Recuperações obtidas para  Br e  Cl em amostras de polímero, por IC, após MIC, utilizando diferentes concentrações de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O como solução absorvedora (massa de amostra = 400 mg, n=3)..... 64
- Figura 14** - Cromatograma obtido para a solução de referência de 200 µg l<sup>-1</sup> dos halogênios em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mmol l<sup>-1</sup>..... 65
- Figura 15** - Cromatogramas característicos para a determinação de Br e Cl por IC, após a decomposição por MIC de material de referência certificado (ERM-EC680k) utilizando como solução absorvedora H<sub>2</sub>O (a) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25 mmol l<sup>-1</sup> (b). 65

- Figura 16** - Suporte de cerâmica utilizado no sistema de piroidrólise, contendo amostras de polímero antes da decomposição... 70
- Figura 17** - Cinzas remanescentes nas barquetas após a decomposição de até 300 mg de polímero..... 71
- Figura 18** - Imagem da saída do reator, onde pode ser observada a adsorção de material (condições de piroidrólise: tempo de reação 10 min; massa de amostra 300 mg; temperatura 1000 °C)..... 72
- Figura 19** - Imagem da saída do reator, onde pode ser observada a projeção da amostra no tubo de quartzo, entre o forno e o condensador. Condições de piroidrólise: tempo de reação 10 min; massa de amostra 300 mg; temperatura 1000 °C, com temperatura inicial de 800 °C..... 76

## Lista de Tabelas

	Página
<b>Tabela 1</b> - Aplicação da MIC no preparo de amostras .....	33
<b>Tabela 2</b> - Aplicação da piroidrólise no preparo de amostras .....	39
<b>Tabela 3</b> - Programa de irradiação empregado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas .....	52
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros operacionais para a determinação de Br e Cl por IC e ICP-MS .....	55
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros operacionais para a determinação de C por ICP OES .....	56
<b>Tabela 6</b> - Tempo de ignição e duração da combustão da amostra de polímero por MIC, utilizando 20 atm de O <sub>2</sub> , 6 ml de H <sub>2</sub> O, 50 µl de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 6 mol l <sup>-1</sup> (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3) .....	63
<b>Tabela 7</b> - Determinação do pH das soluções absorvedoras antes e após a combustão (400 mg de polímero, 20 atm de O <sub>2</sub> , n = 3) .....	66
<b>Tabela 8</b> - Resultados obtidos para Br e Cl após decomposição do ERM-EC680k por MIC e determinação por IC, (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3) .....	69
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros operacionais empregados na avaliação da massa de amostra a ser decomposta por piroidrólise .....	71
<b>Tabela 10</b> - Programa de aquecimento empregado para a decomposição de 300 mg de amostra de polímero por piroidrólise .....	75

<b>Tabela 11</b>	Parâmetros operacionais adotados no sistema de piroidrólise para a decomposição de amostras de polímeros .....	77
<b>Tabela 12</b>	Concentrações de Br obtidos por ISE, IC e ICP-MS para as amostras de polímeros de REEE, após decomposição por piroidrólise (resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) .....	77
<b>Tabela 13</b>	Resultados de Br obtidos por IC para o CRM EC690k após decomposição por piroidrólise (resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ). .....	78
<b>Tabela 14</b>	Limites de detecção obtidos por ISE, IC e ICP-MS após a decomposição de amostras de polímeros de REEE por MIC e piroidrólise .....	79
<b>Tabela 15</b>	Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de Br e Cl por IC .....	81
<b>Tabela 16</b>	Concentração de Br e Cl nas diferentes amostras de REEE obtidos por IC após decomposição por MIC utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol $\text{l}^{-1}$ como solução absorvedora (resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) .....	80
<b>Tabela 17</b>	Estimativa da concentração dos compostos bromados retardantes de chama nas diferentes amostras de REEE .....	83
<b>Tabela 18</b>	Concentração de Br nas diferentes amostras de REEE e ERM-EC-680k obtidos por ISE e IC após decomposição por MIC utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol $\text{l}^{-1}$ como solução absorvedora (resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão, $n = 3$ ) .....	85

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- CRM – material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
- EDXRF – fluorescência de raios-X por dispersão em energia, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence*
- EPMA – micronanálise por sonda eletrônica
- FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GF AAS – espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- IC – cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*
- ICP OES – espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- ICP-MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- INAA – análise instrumental por ativação neutrônica, do inglês *instrumental neutron activation analysis*
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- IRMS - espectrometria de massa de razão isotópica
- ISE – eletrodo de íon seletivo, do inglês *ion-selective electrode*
- LA-ICP-MS – ablação a laser com plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa
- LD – limite de detecção
- LOD – limite de detecção, do inglês *limit of detection*
- MIC – combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave induced combustion*
- PBB - Bifenilos polibromados
- PBDE - Éteres difenil polibromados
- PEAD – polietileno de alta densidade
- PTFE – politetrafluoretileno
- RCC – teor de carbono residual, do inglês *residual carbon content*
- RSD – desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

RoHS – restrição do uso de substâncias perigosas, do inglês *Restriction of Hazardous Substances*

SIMS – espectrometria de massa de íon secundário

TXRF – fluorescência de raios X por reflexão total

WEEE – resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, do inglês *waste electrical and electronic equipment*

## Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Equipamentos elétricos e eletrônicos: aspectos gerais</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 Materiais poliméricos</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3 Aditivos aplicados a matriz polimérica</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4 Controle de contaminantes em equipamentos elétricos e eletrônicos</b> – <b>diretivas RoHS e WEEE</b> .....	<b>24</b>
<b>2.5. Preparo de amostras</b> .....	<b>25</b>
2.5.1 Preparo de amostras para posterior determinação de halogênios.....	<b>26</b>
2.5.1.1 Técnicas de combustão em sistema fechado .....	<b>28</b>
2.5.1.1.1 Frasco de Schöniger .....	<b>28</b>
2.5.1.1.2 Bomba de Combustão .....	<b>29</b>
2.5.1.1.3 Combustão Iniciada por Micro-ondas .....	<b>31</b>
2.5.1.2 Decomposição de amostras por piroidrólise .....	<b>35</b>
<b>2.6 Técnicas para determinação de halogênios</b> .....	<b>41</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1 Instrumentação</b> .....	<b>45</b>
<b>3.2 Reagentes</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3 Descontaminação do material</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4 Amostras</b> .....	<b>50</b>
<b>3.5 Procedimento de decomposição por MIC</b> .....	<b>51</b>
<b>3.6 Procedimento de decomposição por piroidrólise</b> .....	<b>54</b>
<b>3.7 Determinação dos analitos por IC, ISE e ICP-MS</b> .....	<b>54</b>
<b>3.8. Determinação do teor de carbono residual</b> .....	<b>56</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>4.1 Pré-tratamento das amostras</b> .....	<b>58</b>
<b>4.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)</b> .....	<b>58</b>

4.2.1 Otimização da massa de amostra.....	59
4.2.2 Determinação do tempo de combustão .....	62
4.2.3 Avaliação da solução absorvedora para Br e Cl .....	63
<b>4.3 Decomposição por piroidrólise .....</b>	<b>69</b>
4.3.1 Avaliação da massa de amostra para decomposição por piroidrólise .....	70
4.3.2 Avaliação de auxiliares para a oxidação da amostra no processo de piroidrólise .....	73
4.3.3 Avaliação da vazão de ar e água na decomposição da amostra .....	74
4.3.4 Avaliação da temperatura de decomposição da amostra .....	74
4.3.5 Determinação de Br por ISE, IC e ICP-MS em amostras de polímeros após decomposição por piroidrólise .....	76
<b>4.4 Brancos analíticos e limites de detecção para Br e Cl .....</b>	<b>78</b>
<b>4.5 Determinação de Br e Cl por IC em resíduos poliméricos provenientes de diferentes tipos de REEE após decomposição por MIC .....</b>	<b>80</b>
<b>4.6 Determinação de Br e Cl por ISE em polímeros de REEE após decomposição por MIC .....</b>	<b>84</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FNAIS .....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que há um elevado consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), pois estes produtos proporcionam alguns benefícios aos seus usuários auxiliando nas telecomunicações, na informática, na indústria em geral, dentre muitos outros setores. Neste sentido, ocorre um intensivo desenvolvimento tecnológico, com vistas em uma maior produção destes EEE. Entretanto, alguns eletroeletrônicos possuem um curto ciclo de vida, como também podem ser substituídos devido as constantes inovações, conseqüentemente, isto faz com que estes produtos se tornem prematuramente obsoletos. Com isso, também ocorre uma crescente geração de resíduos de EEE que, por vezes, são descartados de forma inadequada, ou seja, diretamente no ambiente sem passarem por um tratamento. Isto provoca alguns problemas ambientais, dentre os quais, alguns relacionados a contaminações por elementos e substâncias que apresentam potencial tóxico, que podem estar presentes nos componentes destes produtos (DIMITRAKAKIS et al., 2009a).

Neste sentido, a União Européia (EU) limitou o uso de certos elementos e substâncias perigosas em EEE, através da diretiva 2002/95/EC – RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*). Dentre os elementos restringidos estão o cádmio, o chumbo, o cromo hexavalente, o mercúrio e as substâncias utilizadas como retardantes de chama (bifenilos polibromados (PBB) e os éteres difenil polibromados (PBDE)). Embora essa diretiva esteja em vigor desde 1º de julho de 2006 em toda a União Europeia, até o momento, não há nenhuma legislação relacionada ao controle de elementos e substâncias tóxicas em EEE no Brasil.

As substâncias utilizadas como retardantes de chamas, como os PBB e PBDE, como também outras halogenadas, que contém cloro em sua estrutura, oferecem riscos a saúde e ao ambiente, devido seu potencial tóxico quando liberadas de EEE. Neste sentido é importante o controle destes compostos nestes equipamentos.

De maneira geral, quando se objetiva a quantificação de compostos halogenados, a etapa de decomposição das amostras é considerada crítica, em função da necessidade de preservar as espécies presentes na amostra. Técnicas cromatográficas associadas a métodos de preparo de amostra baseados em

extrações destas espécies têm sido empregadas na determinação destes compostos em matrizes poliméricas, tendo em vista que, nos EEE, os compostos halogenados retardantes de chama são aplicados em polímeros, que constituem alguns componentes desses produtos. Entretanto, cabe salientar que os métodos comumente empregados apresentam algumas desvantagens como, por exemplo, o elevado tempo de análise e o alto risco de degradação das espécies químicas a serem detectadas (KEMMLEIN et al., 2009). Dessa forma, diante dessas dificuldades, é importante realizar a determinação da concentração total de bromo e cloro em materiais poliméricos previamente a análise de especiação, uma vez que, a concentração de Br e Cl nestas matrizes, pode indicar se há necessidade de realizar estudos subsequentes para investigação dos compostos halogenados.

Dentro desse contexto, é importante ressaltar que para a determinação de halogênios, como Br e Cl, em materiais poliméricos, métodos analíticos baseados em técnicas espectrométricas e cromatográficas têm sido relatados na literatura (DIMITRAKAKIS et al., 2009b; MORAES et al., 2010). Todavia, uma alternativa para a determinação deste analito é a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE), que apresenta como vantagens o baixo custo, além de não ser afetado pela cor ou turbidez (HARRIS, 2005). Embora essa técnica apresente vantagens, a mesma é suscetível a interferentes como, os ânions  $I^-$ ,  $CN^-$  e  $Cl^-$  para bromo, e  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$  e  $S_2O_3^{2-}$  para cloro (HANNA, 2012), que devem ser avaliados cuidadosamente.

De forma geral, para que a concentração total de Br e Cl sejam determinadas pelas técnicas mencionadas anteriorente, faz-se necessário que a amostra seja convertida em uma solução adequada as técnicas de determinação, sendo necessária uma etapa de preparo de amostras para posterior determinação do elemento. Neste sentido, é de fundamental importância que se utilizem procedimentos que associem simplicidade, baixo custo e rapidez, sem que ocorram perdas de exatidão nas determinações do(s) elemento(s) de interesse.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar métodos de preparo de amostra para a subsequente determinação de Br e Cl em materiais poliméricos por cromatografia de íons e ISE. Para tanto, métodos de preparo de amostra envolvendo a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a piroidrólise foram estudados. Para avaliar a exatidão dos métodos foi utilizado um material de

referência certificado e foram feitos ensaios de recuperação. As amostras analisadas foram adquiridas a partir de componentes poliméricos de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

*Nesta revisão bibliográfica inicialmente são apresentados alguns aspectos gerais a respeito dos equipamentos elétricos e eletrônicos, o que inclui informações a respeito do consumo, constituição e principais contaminantes associados a esses bens, dentre os quais serão destacados o bromo e o cloro. Em um segundo momento, é feita uma breve explanação quanto as ações realizadas por órgãos e políticas públicas com vistas no controle dos contaminantes nesses produtos. Em seguida, serão descritos alguns métodos de preparo de amostras visando à determinação de halogênios. Nesta parte, dar-se-á ênfase ao preparo de amostras para subsequente determinação de Br e Cl em matrizes poliméricas. Por fim, serão apresentadas algumas informações a respeito das técnicas de determinação de halogênios.*

## **2.1 Equipamentos elétricos e eletrônicos: aspectos gerais**

Historicamente, o desenvolvimento e o avanço da sociedade têm estado intimamente correlacionados com as habilidades dos seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades. Cada seguimento de nossas vidas como transporte, habitação, vestuário, comunicação, recreação e produção de alimentos, é influenciado em maior ou menor grau pelos materiais (CALLISTER Jr, 2008). Deste modo, torna-se evidente a importância dos materiais para as atividades desenvolvidas pela sociedade contemporânea.

Atualmente, um dos setores que tem influenciado diretamente no cotidiano dos indivíduos é o de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE). Nestes produtos são usados diferentes tipos de materiais como metais, cerâmicos, polímeros e compósitos, os quais são largamente aplicados devido as suas características específicas, que estão intimamente relacionadas às suas propriedades físicas e químicas (CALLISTER Jr, 2008; CANEVAROLO Jr., 2006).

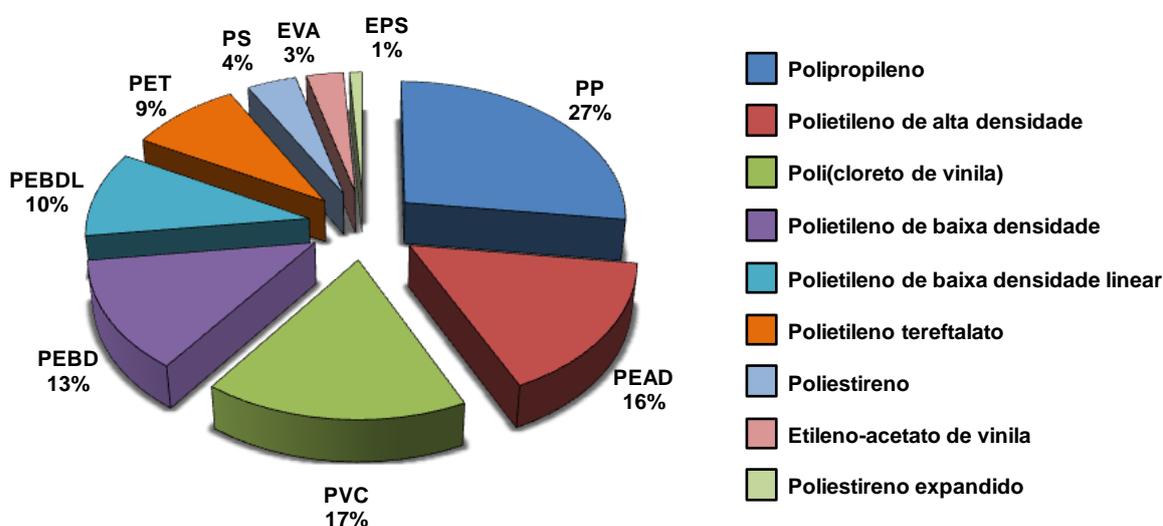
Embora os EEE tragam muitos benefícios aos seus usuários, existe uma problemática associada a esses produtos, pois, ao fim de sua vida útil, os mesmos passam a ser considerados resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE). Dentre os EEE, notadamente os equipamentos de telecomunicações, têm um ciclo de obsolescência mais curto. Em outras palavras, devido à introdução de novas tecnologias ou à indisponibilidade de peças de reposição, eles são substituídos e, portanto, descartados mais rapidamente (ABDI, 2012). Como consequência, acabam por provocar um aumento de resíduos sólidos, os quais quando descartados inadequadamente podem gerar graves impactos ambientais, devido conterem elevadas concentrações de alguns elementos e substâncias com um elevado potencial tóxico (SANTOS et al., 2011).

## **2.2 Materiais poliméricos**

Os materiais polímeros têm sido aplicados amplamente na produção de diversos bens, como, por exemplo, embalagens e componentes de EEE em geral. O crescente uso destes materiais iniciou-se em meados do século XX, quando

houve um amplo desenvolvimento de polímeros sintéticos, ocasionando, assim, uma grande expansão na produção desse material (CANEVAROLO Jr., 2006).

Conforme a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPlast) em 2012 a indústria termoplástica produziu cerca de R\$ 53,83 bilhões, transformando 6,66 mil toneladas de material plástico, o que resultou num faturamento de R\$ 56,49 bilhões, aproximadamente 7% superior ao de 2011 (ABIPlast, 2013). Na Figura 1 pode-se verificar o consumo para cada categoria desses polímeros, onde se observa um maior consumo de PP, PE e PVC.



**Figura 1** – Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2012.  
Fonte: ABIPlast, 2013.

A grande aplicação dos polímeros não se dá somente pelas suas propriedades, mas, também, devido a grande disponibilidade deste material no mercado, tendo em vista o seu baixo custo e facilidade de processamento.

As principais fontes de matérias-primas para a produção de polímeros podem ser divididas em três grupos: produtos naturais (celulose, borracha natural, etc.), hulha ou carvão mineral e o petróleo. Dentre essas fontes, o petróleo, destaca-se como a mais importante, uma vez que por meio da destilação fracionada do óleo cru, obtêm-se uma fração de interesse para a produção de polímeros conhecida como nafta. Após um *cracking* térmico apropriado do nafta (pirólise a aproximadamente 800°C e catálise) são geradas várias frações

gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas. As moléculas insaturadas (etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno, etc.) são separadas e aproveitadas para a síntese de polímeros (CANEVAROLO Jr., 2006).

Existem diferentes tipos de materiais poliméricos que nos são familiares e, para os quais, existe uma variedade de aplicações. Esses compreendem os plásticos, os elastômeros (ou borrachas), as fibras, os revestimentos, os adesivos, as espumas e as películas. Dependendo das suas propriedades, um polímero específico pode ser usado em duas ou mais dessas categorias de aplicação (CALLISTER Jr, 2008). Alguns dos principais plásticos dentro desta categoria de materiais são produzidos em grande escala, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno tereftalato (PET), poliuretano (PU) e terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS) (CADOORE et al., 2008).

### **2.3 Aditivos aplicados a matriz polimérica**

A maioria das propriedades dos polímeros é inerente a sua estrutura molecular, ou seja, são características de um polímero específico. Entretanto, muitas vezes, faz-se necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas em um nível muito superior ao que pode ser alcançado por meio de uma simples alteração na estrutura molecular fundamental do polímero. Assim, substâncias exógenas, chamadas aditivos, são introduzidas intencionalmente para melhorar ou modificar muitas dessas propriedades e, dessa forma, tornar um polímero mais adequado para determinada aplicação (CALLISTER Jr, 2008).

Dentre os aditivos mais importantes podemos citar os antioxidantes, os estabilizantes térmicos e fotoquímicos, como Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn, os agentes antibloqueadores, os plastificantes (fosfatos), os materiais de carga, os pigmentos e corantes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), os retardantes de chama, os lubrificantes etc. No entanto, há poucas informações a respeito do risco que os aditivos utilizados no processamento de materiais poliméricos podem causar ao homem (CADOORE et al. 2008; SARON & FELISBERTI, 2006).

Dentre os diversos aditivos que são adicionados a matriz polimérica, cabe destacar os retardantes de chama, visto que a inflamabilidade dos materiais poliméricos é uma grande preocupação, principalmente quando estes materiais são aplicados a EEE. Dependendo da natureza do retardante de chama, o mesmo pode atuar fisicamente, quimicamente ou de ambas as formas, nas fases sólida, líquida ou gasosa, interferindo em uma etapa particular do processo de queima (GALLO & AGNELLI, 1998; CALLISTER Jr, 2008; KEMMLEIN et al., 2009).

A maioria dos polímeros são inflamáveis na sua forma pura, as exceções são aqueles que contêm teores significativos de cloro e/ou flúor, tais como o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o politetrafluoroetileno (PTFE) (CALLISTER Jr, 2008). Compostos halogenados clorados e, principalmente, os bromados são amplamente aplicados como retardantes de chamas, pois apresentam um eficiente desempenho contra a propagação das mesmas. Além disso, as fórmulas químicas destes compostos são adaptáveis a uma ampla variedade de polímeros, no entanto, sabe-se que a queima de polímeros que contenham retardantes de chama halogenados produz uma considerável quantidade de substâncias potencialmente perigosas, que são emitidas com o processo de queima (GALLO & AGNELLI, 1998; LAOUTID et al, 2009). Os compostos bromados, os bifenilos polibromados (PBB) e éteres difenil polibromados (PBDE), que tem seu uso restringido pela diretiva RoHS, podem provocar efeitos nocivos aos seres vivos, uma vez que estes aditivos, quando inalados, ingeridos ou em contato com a pele podem desenvolver, nos seres humanos, doenças cancerígenas ou doenças associadas ao desenvolvimento e reprodução (ATSDR, 2004).

Neste sentido, é de fundamental importância que a concentração de cloro e bromo total seja monitorada nos EEE, como forma de evidenciar a necessidade ou não de uma análise posterior para a determinação dos compostos que podem oferecer riscos a saúde humana e ao ambiente.

## 2.4 Controle de contaminantes em equipamentos elétricos e eletrônicos – diretivas RoHS e WEEE

Preocupados com o destino dos resíduos gerados após o descarte dos equipamentos elétricos e eletrônicos e, com a presença de elementos e substâncias perigosas nesses resíduos, o Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia, aprovaram no ano de 2002 as diretivas: 2002/95/CE relativa à Restrição do Uso de Substâncias Perigosas – RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*); e a 2002/96/CE associada a Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos – WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*). As diretivas foram publicadas no Jornal Oficial da União Europeia, e entraram em vigor em 13 de fevereiro de 2003, visando a proteção da saúde humana e do ambiente, bem como com o intuito de incentivar a eliminação ecologicamente correta dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (Diretiva 2002/95/CE (RoHS), 2003; Diretiva 2002/96/CE (WEEE), 2003).

Segundo a diretiva 2002/95/CE (RoHS) (2003) equipamentos elétricos e eletrônicos são todos os equipamentos cujo funcionamento adequado depende de correntes elétricas ou campos electromagnéticos. A diretiva WEEE define cada uma das categorias dos EEE (Anexo I) (Diretiva 2002/96/CE (WEEE), 2003).

A diretiva, 2002/95/CE (RoHS) (2003), proíbe a aplicação de cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), mercúrio (Hg), e dois retardantes de chama, os bifenilos polibromados (PBB) e éteres difenil polibromados (PBDE) aos EEE abrangidos pelas categorias mencionadas anteriormente, bem como às lâmpadas elétricas e aos aparelhos de iluminação de uso doméstico. A partir da referida diretiva, os valores máximos de concentração a serem tolerados em materiais homogêneos (material uniforme em toda a sua extensão, tal como plástico) é de 0,1% para Pb, Hg, Cr (VI), PBB e PBDE, e de 0,01% para Cd. Particularmente, para os PBB e PBDE, cuja análise apresenta um grau de dificuldade elevado, a determinação da concentração total de bromo torna-se um indicativo da necessidade de monitorar as espécies.

Com relação a diretiva 2002/96/CE (WEEE) (2003), cabe ressaltar que a mesma estabelece, prioritariamente, a prevenção de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) e, adicionalmente, a reutilização, reciclagem e

outras formas de valorização desses resíduos, de modo a reduzir a quantidade de resíduos a eliminar. A criação desta diretiva pretende melhorar o comportamento ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida dos EEE, o que inclui os produtores, distribuidores e consumidores e, em especial, os operadores diretamente envolvidos no tratamento de REEE.

No Brasil, embora não haja nenhuma política específica para EEE, foi aprovada no ano de 2010 a Lei Federal 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Essa lei possui como objetivo diminuir a geração de resíduos sólidos através da gestão integrada e do gerenciamento destes resíduos, sendo os mesmos de responsabilidade dos geradores e do poder público, bem como aos instrumentos econômicos aplicáveis. Entretanto, esta política a respeito dos EEE, apenas exige o controle dos resíduos gerados por estes produtos, não dispondo sobre os potenciais perigos relacionados à presença de contaminantes específicos nestes materiais. Neste sentido, o desenvolvimento de métodos adequados para o controle de contaminantes em polímeros é de grande relevância.

## **2.5. Preparo de amostras**

Como mencionado anteriormente, faz-se necessário o controle de alguns elementos e compostos químicos, que podem ser danosos ao meio ambiente e/ou ao ser humano, na matriz polimérica dos EEE. Para tanto, podem ser empregadas diferentes técnicas de determinação para identificar e quantificar estas espécies. Entretanto, grande parte das técnicas de determinação necessita que a amostra esteja em condições ideais para a análise, fazendo-se necessária a realização de uma etapa de preparo de amostra. Nessa etapa, a amostra é submetida a um tratamento adequado que, visa a conversão da mesma em uma forma compatível com a instrumentação empregada para a determinação dos analitos. A etapa de preparo de amostra é de grande importância em uma análise química quantitativa, tendo em vista que, geralmente, demanda o maior tempo, trata-se da etapa mais suscetível a erros, além de apresentar, na maioria das vezes, o maior custo dentro da sequência analítica (KRUG & NÓBREGA, 2010).

A determinação de elementos em amostras de natureza orgânica, normalmente exige a transformação dos analitos, presentes na matriz orgânica, em uma forma inorgânica simples (MAGALHÃES et al., 2010). Desse modo, o preparo de amostras está associado a fatores como, o tipo de amostra a ser analisado e a natureza do(s) analito(s). Outro fator que influencia de um modo significativo no pré-tratamento das amostras é a técnica de determinação empregada. Assim, torna-se fundamental o desenvolvimento de métodos apropriados aos diferentes tipos de amostras e de analitos, bem como as técnicas de detecção existentes.

### **2.5.1 Preparo de amostras para posterior determinação de halogênios**

Dentre os métodos de preparo de amostras utilizados para a decomposição de matrizes orgânicas, como é o caso dos polímeros, destaca-se a decomposição por via úmida e por combustão.

A decomposição de amostras por via úmida utiliza ácidos concentrados, devido os mesmos provocarem um ataque agressivo a amostra, principalmente quando submetidos a elevadas temperaturas e pressões. Entretanto, há alguns fatores que podem limitar a utilização destes procedimentos quando se tem por objetivo determinar halogênios. O uso de ácidos minerais pode provocar a perda destes elementos por volatilização e, ainda, ocasionar o aumento dos valores das provas em branco, devido aos contaminantes que esses reagentes podem conter (ANTES et al., 2010). Adicionalmente, cabe salientar que, com o intuito de reduzir a concentração ácida do meio, uma vez que algumas técnicas de determinação, geralmente, não suportam elevadas concentrações ácidas, faz-se necessário realizar uma etapa de diluição previamente a determinação do(s) analito(s) (FLORES et al., 2004).

Neste sentido, a aplicação de reagentes alcalinos tem sido estudada para o preparo de amostras envolvendo diferentes tipos de matrizes. Assim, estes meios constituem como uma alternativa no preparo de amostras com intuito de realizar a determinação de halogênios (NÓBREGA et al., 2006).

Uma segunda alternativa para o preparo de amostras visando a subsequente determinação de halogênios são as técnicas baseadas na combustão das amostras. As técnicas de decomposição por combustão são consideradas efetivas e convenientes para a decomposição de amostras com uma fração orgânica elevada, pois as mesmas convertem o carbono e hidrogênio em seus correspondentes produtos de oxidação, o que acaba por minimizar as interferências durante a determinação dos analitos. A elevada temperatura que pode ser atingida durante o processo, contribui para que praticamente toda a matriz orgânica seja decomposta diante destas condições (FLORES et al., 2007). Após a combustão, os analitos podem ser absorvidos em uma solução adequada à técnica que será empregada para a sua determinação (MESKO, 2008).

As técnicas de combustão são classificadas em sistemas aberto, fechado ou dinâmico (KNAPP, 1991). Para a determinação de halogênios os métodos de combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão, o frasco de Schöniger ou a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), são os mais apropriados, tendo em vista que estes analitos apresentam certa volatilidade (FLORES et al., 2007).

Outra técnica que pode ser utilizada com grande eficiência no preparo de amostras é a piroidrólise. A técnica é indicada para a subsequente determinação de halogênios, boro e enxofre, uma vez que após a decomposição das amostras, os compostos voláteis são condensados e absorvidos em uma solução adequada, o que evita perdas dos analitos e possibilita a sua determinação por diversas técnicas analíticas (ANTES et al., 2010).

Atualmente, existem na literatura alguns trabalhos relacionados à determinação de contaminantes em materiais poliméricos (DIMITRAKAKIS et al., 2009a; DIMITRAKAKIS et al., 2009b; MORAES et al., 2010; SANTOS et al., 2010; SANTOS et al., 2011; PEREIRA et al., 2011). Em sua grande maioria, os estudos objetivam a determinação de metais, sendo que poucos deles realizaram a determinação de halogênios.

Nos próximos itens serão apresentados maiores detalhes sobre as técnicas de decomposição por combustão, onde será dada uma atenção especial a MIC, tendo em vista que a mesma foi utilizada no presente trabalho, bem como sobre a técnica de piroidrólise.

## 2.5.1.1 Técnicas de combustão em sistema fechado

### 2.5.1.1.1 Frasco de Schöniger

De forma geral, os frascos de combustão de oxigênio consistem em frascos cônicos de paredes resistentes fechados por uma tampa, na qual é fixado um fio de platina com uma cesta, do mesmo material, na extremidade. Para a decomposição da amostra, a mesma deve ser envolvida em um papel com baixo teor de cinzas, em seguida colocada na cesta de platina, e inserida no frasco contendo uma solução absorvedora, adequada ao analito, bem como o oxigênio gasoso. A ignição pode ser feita manualmente, eletricamente ou por meio de radiação infravermelha. Após a ignição o frasco é invertido para que a própria solução absorvedora vede o frasco, evitando perdas do analito por volatilização. A combustão é, geralmente, rápida e se completa entre 5 e 15 s (MAGALHÃES et al., 2010).

A quantidade de massa de amostra que pode ser utilizada neste sistema depende do tipo de matriz a ser decomposta e do tamanho do frasco (MAGALHÃES et al., 2010). Normalmente, massas de amostra inferiores a 100 mg podem ser queimadas utilizando frascos de até 1000 ml (FLORES et al., 2007).

Dentre as principais vantagens do frasco de combustão, cabe mencionar a velocidade de decomposição das amostras, o baixo risco de perdas e contaminação, e a simplicidade do processo, uma vez que são aplicados materiais baratos e de fácil manipulação. Entretanto, possui algumas limitações, uma vez que permite utilizar massas de amostra relativamente pequenas, o que é um obstáculo quando se deseja determinar elementos em nível de traços. O sistema apresenta uma baixa frequência analítica, tendo em vista que admite apenas a decomposição de uma amostra por vez. Além disso, cabe salientar que, algumas vezes, pode ocorrer a oxidação incompleta da amostra e a evaporação de compostos voláteis antes da queima (MAGALHÃES et al., 2010).

De acordo com um artigo de revisão publicado em 2007, o frasco de combustão de schöniger foi utilizado para a decomposição de diversos tipos de matrizes visando tanto a determinação de metais como de não metais. As

matrizes decompostas por esse sistema foram materiais biológicos, carvão, medicamentos, compostos orgânicos, combustíveis fósseis e polímeros. No entanto, cabe mencionar que a maioria das aplicações envolve a subsequente determinação de não metais, especialmente de halogênios (FLORES et al, 2007).

Como mencionado anteriormente, o frasco de combustão de Schöniger foi aplicado para a decomposição de polímeros. No trabalho desenvolvido por Burfield e Ng (1984), Cl foi determinados após a decomposição de cerca de 5 mg de amostra de poli(cloreto de vinila) (PVC) em um frasco de 500 ml. Após a combustão a solução resultante foi titulada e, o teor de Cl obtido nas amostras foi cerca de 57,9% (p/p), os resultados foram precisos (RSDs inferiores a 2%), e foi concordante em torno de 103% com o valor teórico do analito na amostra. No estudo desenvolvido por Anthony e Prescott (1983) amostras de polímeros, com retardantes de chama, pesando de 10 a 200 mg foram decompostas em frascos de Schöniger (1000 ml). A solução absorvedora utilizada para absorver os ácidos clorídrico e bromídrico liberados da combustão foi H<sub>2</sub>O (10 ml). Cloretos e brometos foram determinados simultaneamente nestas amostras por cromatografia gasosa, sendo os ácidos derivatizados com oxido de etileno. O teor dos analitos presentes nestes polímeros foi de 1 a 20% (p/p).

#### **2.5.1.1.2 Bomba de Combustão**

Neste método, a amostra é decomposta por meio de uma reação de combustão realizada na presença de excesso de oxigênio, e os produtos gasosos gerados durante esse processo são absorvidos em uma solução apropriada que se encontra no interior do sistema (MAGALHÃES et al., 2010). A bomba é construída em aço, possui válvulas para a entrada de O<sub>2</sub>, bem como para o escape dos gases.

As amostras, preparadas na forma de comprimidos, são posicionadas no copo de ignição, que se encontra conectado a fios (geralmente de platina) que são responsáveis pela ignição (FLORES et al., 2007). No recipiente de decomposição, o qual geralmente possui um volume de 300 ml, são adicionados de 5 a 10 ml de uma solução adequada para absorção dos analitos. Em seguida,

a bomba é fechada e preenchida com oxigênio, com pressões que variam entre 20 a 30 atm (MAGALHÃES et al.,2010). Após a combustão, que ocorre em poucos minutos, o sistema é resfriado, geralmente submerso em água (SOUZA et al., 2002) ou em um banho de gelo (ANDERSON, 1991). Por fim, o sistema é aberto e a solução absorvedora é utilizada para a determinação dos analitos. Dentro desse contexto, ainda cabe mencionar que em alguns trabalhos são aplicados auxiliares de combustão para melhorar a eficiência do processo, como álcool (NARASAKI, 1985), óleos (NADKARNI & POND, 1983) e parafinas (SOUZA et al., 2002).

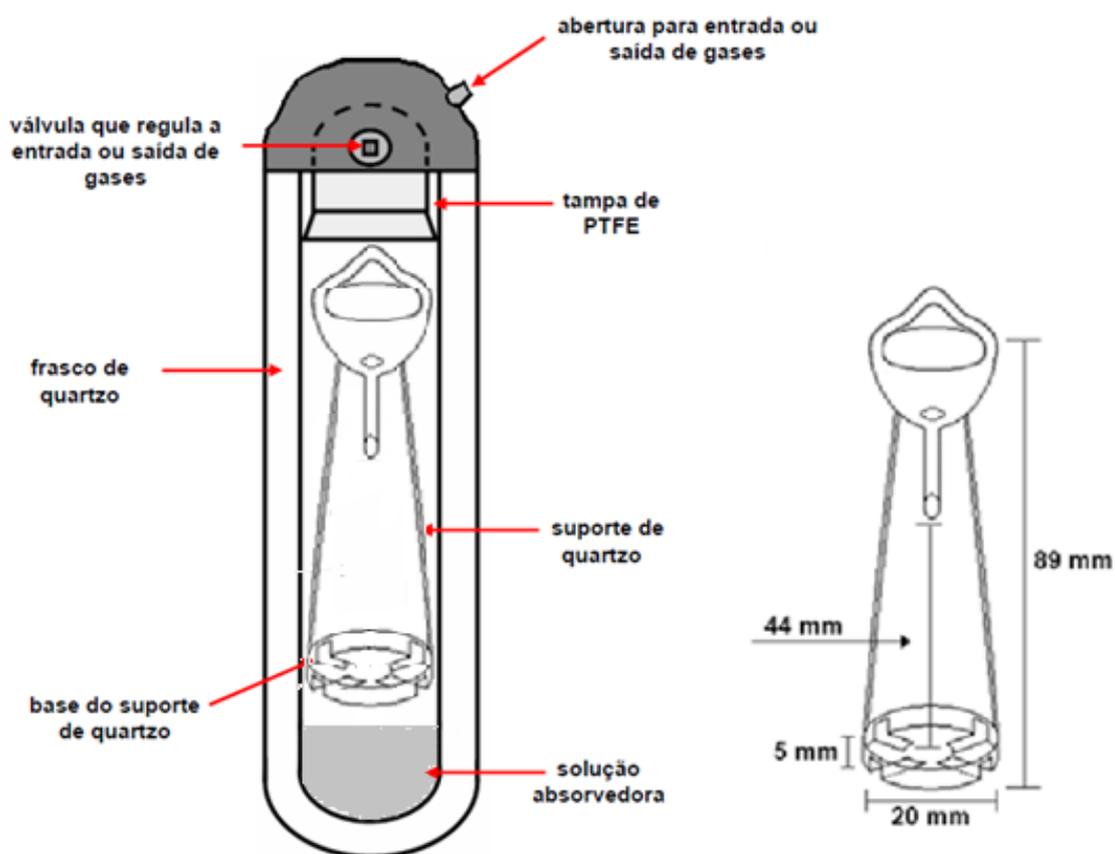
A bomba de combustão apresenta como vantagem a possibilidade de decompor massas relativamente elevadas, superiores a 500 mg, além de demandar um curto tempo para a decomposição das amostras e resfriamento do sistema (cerca de 30 min). Porém, apresenta como desvantagem a possibilidade de contaminação durante a decomposição visando à determinação de metais, devido às partes metálicas do recipiente de decomposição. Além disso, o sistema é de difícil limpeza e apresenta uma baixa frequência analítica, tendo em vista que somente uma amostra é decomposta por vez (MAGALHÃES et al.,2010).

A bomba de combustão tem sido aplicada para a decomposição de diversas matrizes visando à determinação de metais, como também de não metais (FLORES et al.,2007). Este sistema foi usado para decomposição de amostras de peças automotivas (CORTES-PENA et al., 2002), carvão, xisto e minerais (MARTINEZ-TARAZONA & CARDIN, 1986, NADKAMI & POND, 1983, DOOLAN, 1987), combustíveis e resíduos (FUNG & DAO, 1996, FUNG & DAO, 1996, BELEVI & MÖNCH, 2000, POTTER, 1984, WATANABE et al., 2003, WATANABE & ITO, 1997) e amostras biológicas (SOUZA et al., 2002) para a subsequente determinação de halogênios.

No trabalho de Dimitrakakis et al. (2009) a bomba de combustão foi utilizada para a decomposição da fração polimérica existente em REEE para posterior determinação de Br e Cl, por cromatografia de íons. As massas de amostra empregadas variaram de 200-250 mg e o volume de solução absorvedora utilizado foi 10 ml. A solução empregada nesse trabalho era constituída por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  nas concentrações de 200  $\text{mmol l}^{-1}$  e 75  $\text{mmol l}^{-1}$ , respectivamente. A pressão utilizada foi de 30 atm.

### 2.5.1.1.3 Combustão Iniciada por Micro-ondas

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC, do inglês *microwave induced combustion*), de forma geral, envolve a decomposição de amostras orgânicas em frascos fechados pressurizados com oxigênio, onde a etapa de ignição é feita através da utilização de radiação micro-ondas. Após a combustão, os analitos são absorvidos em uma solução apropriada e uma etapa de refluxo pode ser aplicada, quando necessário, para garantir a recuperação quantitativa dos analitos, bem como a obtenção de baixos desvios padrões relativos (FLORES et al., 2004). Para a realização do procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo, que serve como suporte para a amostra, é inserido no frasco de decomposição, de acordo com a Figura 2.



**Figura 2** – Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por micro-ondas (MESKO, 2008).

Segundo Mesko (2004), o modelo de suporte para a amostra mais adequado é o que fica suspenso na parte superior do frasco de decomposição (Fig. 2). Este dispositivo de quartzo apresenta na parte inferior ranhuras que permitem que ocorra um maior contato entre o oxigênio e a amostra e, na parte superior, um funil que permite a lavagem efetiva da base do suporte onde ocorre a combustão da amostra. Esse funil também tem a função de proteger a tampa do frasco de decomposição da chama gerada durante a combustão (MESKO, 2004).

Para realizar a decomposição por MIC, amostra é preparada na forma de comprimidos e colocada na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com solução de nitrato de amônia ( $6 \text{ mol l}^{-1}$ ), que sob a ação da radiação micro-ondas, atua como iniciador da combustão. Em seguida, o suporte contendo a amostra é inserido dentro do frasco de decomposição contendo 6 ml da solução absorvedora (volume mínimo recomendado pelo fabricante do equipamento para prevenir danos durante a decomposição). Após o fechamento dos frascos com a tampa de PTFE, os mesmos são fixados ao rotor, pressurizados com oxigênio, e levados ao forno de micro-ondas, onde, são submetidos a radiação que dará início ao processo de combustão. Após o processo de ignição ocorrer, a elevada temperatura atingida no processo (normalmente acima de  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) favorece a ocorrência da reação de combustão e, com isso, a conversão da matéria orgânica em seus correspondentes produtos de oxidação (FLORES et al., 2004).

Quando não se consegue preparar as amostras na forma de comprimidos, estas podem ser acondicionadas no interior de invólucros produzidos a partir de filmes de polietileno (PEREIRA, 2007), para a posterior decomposição por MIC. Outra forma de preparar as amostras é em cápsulas de policarbonato, empregadas em trabalhos que utilizam frasco de oxigênio de Schöniger (FLORES et al., 2007).

A MIC foi empregada para a decomposição de elastômeros (MORAES et al., 2010) para subsequente determinação de Br e Cl por IC, ICP OES e ICP-MS. Como solução absorvedora, foi utilizado  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $50 \text{ mmol l}^{-1}$ . Segundo os autores, a MIC foi eficiente para a decomposição da amostra e,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $50 \text{ mmol l}^{-1}$  mostrou-se adequado para absorção dos analitos, bem como as

diferentes técnicas de determinação utilizadas. Além disso, os resultados tiveram boa precisão, com RSDs inferiores a 5%, e uma exatidão adequada.

No trabalho de Pereira et al. (2011), a MIC foi empregada para a decomposição de polímeros (LDPE, HDPE, PP, PS, PET, *nylon* 6,6 e poliéter éter cetona - PEEK), todavia, não foi aplicada para a subsequente determinação de halogênios. Nesse trabalho, diferentes metais foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os autores observaram que a MIC mostrou-se adequada para a decomposição de diferentes tipos de polímeros, tendo em vista que foram obtidos baixos teores de carbono residual e os resultados apresentaram boa precisão e exatidão.

De acordo com o que é relato na literatura, devido as vantagens da MIC, a mesma foi empregada para a decomposição de diferentes tipos de amostras para subsequente determinação de um grupo apreciável de analitos. Na Tabela 1, são apresentados alguns trabalhos em que a MIC foi utilizada para o preparo de amostras.

**Tabela 1 – Aplicação da MIC no preparo de amostras.**

<b>Referência</b>	<b>Matriz</b>	<b>Analito</b>	<b>Determinação</b>
Flores et al. (2004)	Alimentos	Cd e Cu	ETAAS
Mesko et al. (2006)	Alimentos	Cu e Zn	ASS
Moraes et al. (2007)	Polímero	Al, Fe, Mn, Sr e Zn	ICP OES
Barin et al. (2008)	Vegetal	Cd e Pb	TS-FF-AAS
Bizzi et al. (2008)	Combustível fóssil	Mn e Ni	TS-FF-AAS
Duarte et al. (2008)	Vegetal	As	FI-HG ASS e ICP-MS
Flores et al. (2008)	Combustível fóssil	Br, Cl, F e I	IC e ICP-MS
Mello et al. (2008)	Combustível fóssil	S	ICP OES
Pereira et al. (2008)	Combustível fóssil	Cl	IC
Mello et al. (2009)	Combustível fóssil	Ni, V e S	ICP OES
Pereira et al. (2009)a	Combustível fóssil	Cl e S	IC e ICP OES

<b>Referência</b>	<b>Matriz</b>	<b>Analito</b>	<b>Determinação</b>
Pereira et al. (2009)b	Combustível fóssil	Cl	IC e ICP-MS
Hoehnne et al. (2010)	Fluído corporal	Cd	TS-FF-AAS
Antes et al. (2010)	Combustível fóssil	As, Cd e Pb	ICP-MS
Mesko et al. (2010)	Alimentos	I	ICP-MS
Moraes et al. (2010)a	Combustível fóssil	Cl	IC e ICP-MS
Moraes et al. (2010)b	Polímeros	Br e Cl	IC e ICP-MS
Pereira et al. (2010)a	Combustível fóssil	Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V e Zn	ICP-MS, ICP OES e INAA
Pereira et al. (2010)b	Nanotubos de carbono	Br, Cl, F e I	IC ICP-MS
Mello et al. (2011)	Nanotubos de carbono	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn e Pb	DSS-ET AAS
Müller et al. (2011)	Tabaco	Br e Cl	ICP OES
Pereira et al. (2011)a	Ácidos húmicos	Br, Cl e I	IC ICP-MS
Pereira et al. (2011)b	Polímeros	As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn	ICP-MS e ICP OES
Antes et al. (2012)	Nanotubos de Carbono	F	ISE
Müller et al. (2012)a	Fármaco	Br e I	ICP-MS
Müller et al. (2012)b	Combustível fóssil	S	ATR-FT-IR
Müller et al. (2012)c	Tabaco	Br, Cl, F	IC
Picoloto et al. (2012)	Solo	Hg	CVG-ICP-MS

Referência	Matriz	Analito	Determinação
Flores et al. (2013)	Polímero	Ag, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, e Ni	ICP-MS e ICP OES
Müller et al. (2013)	Alimentos	As, Cd e Pb	ICP-MS
Picoloto et al. (2013)	Solo	As, Cd, Pb e Hg	ICP-MS, ICP OES e CVG-ICP-MS

O número expressivo de aplicações da MIC para a posterior determinação de halogênios, como pode ser observado na Tabela 1, se deve em parte, a mesma permitir o uso de água ou soluções alcalinas diluídas para absorver os analitos (FLORES et al., 2007). A possibilidade de utilizar essas soluções facilita a etapa de determinação, uma vez que, as mesmas são compatíveis com grande parte das técnicas de determinação, e minimiza a perda dos analitos por volatilização, devido evitar a formação de compostos voláteis (ANTES et al, 2010).

Conforme podemos verificar na Tabela 1, a MIC foi utilizada para a decomposição de diversas matrizes, como por exemplo, alimentos, combustíveis, vegetais polímeros, para posterior determinação de metais e não-metais. No entanto, cabe ressaltar que, até o momento, há poucos trabalhos onde esta técnica foi empregada para a decomposição de polímeros para a subsequente determinação de halogênios.

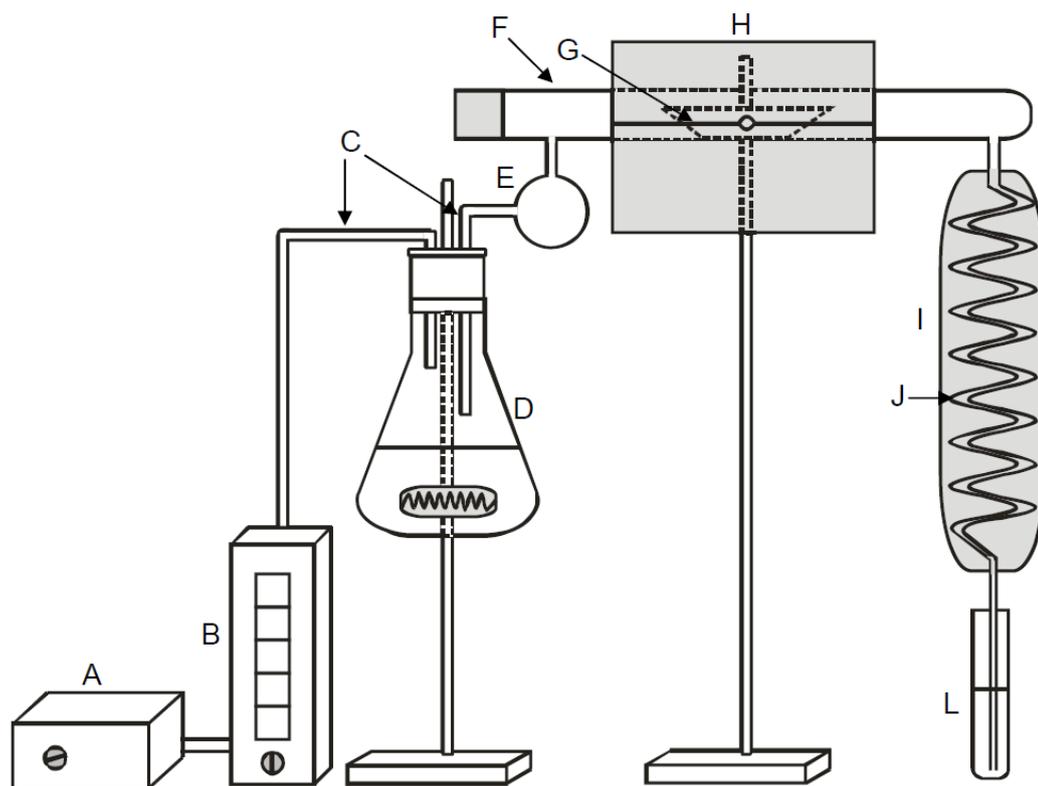
### 2.5.1.2 Decomposição de amostras por piroidrólise

A piroidrólise consiste na hidrólise de alguns elementos a elevadas temperaturas (~1000 °C) e na presença de vapor d'água. Durante a decomposição da amostra, alguns elementos como halogênios, boro, enxofre e alguns complexos, são convertidos em seus correspondentes ácidos voláteis. Estes podem ser quantitativamente volatilizados e, na presença de vapor d'água, hidrolisados. Posteriormente, as espécies formadas são carregadas por um gás até

o condensador, onde a solução contendo os analitos é coletada (FLORES, Éder, et al., 2010).

Uma vantagem do método de piroidrólise para a subsequente determinação de halogênios é a possibilidade de recolher o produto da reação em uma solução levemente alcalina, o que evita a perda dos analitos. Além disso, a instrumentação requerida para efetuar a reação de piroidrólise é bastante simples, uma vez que é necessário apenas um sistema para a geração de vapor d'água, um sistema de aquecimento, um reator (geralmente um tubo de quartzo ou platina) e um sistema de condensação. Desta forma, um sistema de piroidrólise pode ser facilmente construído em laboratório, a um custo relativamente baixo, principalmente quando comparado com a instrumentação utilizada em outras técnicas de preparo de amostras (ANTES et al., 2010).

O sistema de piroidrólise, esquematicamente representado na Figura 3 é composto basicamente por: um forno eletrotérmico (a), um reator, constituído de um tubo de quartzo (b), um suporte para amostras (c), um condensador de vapor de água (d) e um recipiente para retenção dos produtos formados (e).



**Figura 3** – Sistema proposto por Antes (2007) para a decomposição de amostras de coque, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico e petróleo extrapesado. Bomba de ar (A); fluxômetro (B); conectores de PTFE (C); sistema para a geração do vapor d'água (D); frasco retentor de gotas d'água (E); reator de quartzo (F); suporte de quartzo (G); forno eletrotérmico (H); frasco condensador (I); serpentina (J); frasco coletor.

O procedimento para a decomposição de amostras por piroidrólise baseia-se em pesar uma massa de amostra sobre um suporte, que pode ser cerâmica, platina ou quartzo. Quando necessário um auxiliar para a decomposição pode ser adicionado junto a amostra. Posteriormente, devem ser conectados frascos contendo a solução absorvedora à saída do condensador. Em seguida, o suporte contendo a amostra é colocado no interior do tubo de reação, e é dado o início ao sistema de aquecimento, para tanto, devem ser ajustadas a vazão de água e de gás carreador. Transcorrido o tempo necessário para a decomposição da amostra e condensação dos produtos voláteis, com conseqüente absorção do produto da

piroidrólise, o sistema de aquecimento e a água são desligados, e o frasco contendo a solução absorvedora é então coletado e aferido para posterior determinação dos elementos de interesse (FLORES, Éder, et al., 2010).

No trabalho realizado por Antes et al., (2010) foi utilizado como método de preparo de amostras a piroidrólise para a decomposição de combustíveis fósseis para a determinação de cloro e flúor. As amostras foram aquecidas durante 10 min a até a temperatura de 1000 °C e os produtos voláteis foram condensados e recolhidos numa solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  50 mmol  $\text{l}^{-1}$ . Flúor foi determinado por potenciometria utilizando um eletrodo íon seletivo (ISE) e Cl por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela dinâmica de reação (DRC-ICP-MS). Os resultados obtidos demonstram que a utilização da piroidrólise para o preparo de amostras de combustíveis fósseis é adequada para a posterior determinação de Cl e F, em concentrações relativamente baixas. Além disso, os autores relataram que não foram observadas perdas dos analitos e que o método desenvolvido é relativamente rápido e demanda uma pequena quantidade de reagentes para o preparo de materiais de difícil decomposição. Entretanto, para o preparo das amostras foi indispensável o uso de  $\text{HNO}_3$  ou  $(\text{Mg})_2\text{NO}_3$  como auxiliares de decomposição. O sistema de piroidrólise utilizado no trabalho é de fácil montagem e operação, além de ser de baixo custo e, a solução final obtida pode ser analisada diretamente por ICP OES, ICP-MS e ISE, tendo em vista que a amostra foi adequadamente preparada.

A piroidrólise também foi aplicada para a decomposição de outros tipos de amostras. No trabalho de Dressler et al. (2002), a técnica foi aplicada para o preparo de amostras biológicas, vegetais e de carvão para a subsequente determinação de flúor por ISE. Os autores utilizaram pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) como auxiliar na decomposição destas matrizes, pois verificaram que o uso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi indispensável para a liberação do analito da matriz. A validação do método foi realizada pela determinação de fluoreto em CRM de carvão, tecido biológico e vegetal.

Neste sentido, a piroidrólise pode consistir em uma alternativa viável frente às limitações de outras técnicas de preparo de amostras, uma vez que reúne diversas vantagens. As condições de decomposição empregadas, o que inclui o

uso de elevadas temperaturas e a presença de vapor d'água, proporcionam a liberação de elementos como flúor, bromo, iodo e cloro na forma de seus respectivos ácidos e, possibilitam a separação dos interferentes, o que facilita a posterior determinação por um método analítico apropriado (TAFLICK et al. 2012)

Os trabalhos relatados na literatura indicam que a piroidrólise foi empregada para a decomposição de diferentes tipos de matrizes. Entretanto, o maior número de aplicações faz menção a matrizes inorgânicas, sendo poucas voltadas a decomposição de matrizes orgânicas para subsequente determinação de halogênios, boro e enxofre. Na Tabela 2, são apresentados alguns trabalhos em que a piroidrólise foi utilizada como preparo de amostra.

**Tabela 2 – Aplicação da piroidrólise no preparo de amostras.**

<b>Referência</b>	<b>Matriz</b>	<b>Analito</b>	<b>Determinação</b>
Yoshimori et al. (1964)	Liga metálica	B	Titulação Coulometrica
McKinley & Wendt (1965)	Inorgânica	B	Titulação Potenciometria
Caldwell (1966)	Inorgânica	Cl	Espectrofotometria
Farzaneh & Troll (1978)	Inorgânica e geológica	F	ISE
Farzaneh & Troll (1978)	Geológica	Cl	Espectrofotometria
Rhamner & De'Aeth (1979)	Polimérica e ligas metálicas	B	ICP OES
Whitehead & Thomas (1985)	Inorgânica	Cl e F	ISE e Colorimétrico
Hall et al. (1986)	Geológica	Cl, F e S	IC
Rice (1988)	Geológica	F, Cl	ISE
Mahajan et al (1991)	Combustível nuclear	Cl e F	Espectrofotometria e ISE
Atkin & Somerfield (1994)	Geológica	S	Titulação Coulometrica
Era & Malik (1996)	Geológica	I	Colorimétrico

<b>Referência</b>	<b>Matriz</b>	<b>Analito</b>	<b>Determinação</b>
Schnetger et al. (1998)	Geológica	Br, Cl, F e I	IC
Dressler et al. (2003)	Combustível fóssil	F	ISE
Wu et al. (2007)	Combustível fóssil	I	Espectrometria Catalítica
Bonifacie et. al. (2007)	Geológica	Cl	IRMS
Antes et al. (2008)	Combustível fóssil	Cl	DRC-ICP-MS
Jeyakumar et al. (2008)	Combustível nuclear	B, Cl, F	IC
Balcone-Boissard et al. (2009)	Geológica	Br, Cl, F e I	IC e ICP-MS
Wang et al. (2010)	Inorgânica	Cl e F	IC
Antes et. al. (2010)	Combustível fóssil	Cl e F	ISE e ICP OES
Sredovica & Rajakovic (2010)	Combustível fóssil	F	ISE
Antes et. al. (2011)	Combustível fóssil	Cl	IC, ISE, ICP-MS e ICP OES
Antes et. al. (2012)	Nanotubos de Carbono	Br e I	ICP-MS
Marks et al. (2012)	Geológica	Br, Cl, F, S e C	EPMA, FTIR, IC, LA-ICP-MS e SIMS
Peng et al. (2012)	Combustível fóssil	Br, Cl, F e I	IC
Taflik et al. (2012)	Alimentos	Br, F e I	IC e ICP-MS

Por meio da Tabela 2, podemos verificar que a técnica de piroidrólise foi utilizada para a decomposição de diversas matrizes como geológicas, combustíveis fósseis e nucleares, ligas metálicas para posterior determinação de halogêneos (Br, Cl, F e I), como também de B e S. Contudo, até o momento não foi aplicada para o preparo de amostras de polímeros para a subsequente determinação de halogênios, como o bromo e o cloro.

## 2.6 Técnicas para determinação de halogênios

De forma geral, a determinação de compostos halogenados, como os retardantes de chama, em matrizes poliméricas de EEE, têm-se utilizado com êxito, técnicas cromatográficas associadas a um preparo de amostra adequado, como por exemplo, a utilização de métodos de extrações solido-líquido seguido da determinação por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa. Outras técnicas não destrutivas, baseadas na espectrometria de fluorescência de raios X e espectroscopia de infravermelho, também têm sido aplicadas na identificação e determinação desses compostos (KEMMLEIN et al., 2009). Entretanto, há algumas dificuldades associadas ao uso dessas técnicas. As principais limitações estão relacionadas ao custo envolvido na operação e manutenção desses sistemas, que pode estar fora do alcance de alguns laboratórios e, ao pré-tratamento das amostras para essas análises, que devido envolver uma série de etapas, está sujeito a erros sistemáticos. Além disso, a matriz dos EEE pode interferir na identificação e determinação dos compostos bromados e clorados, uma vez que esses estão fortemente aderidos à matriz polimérica (KEMMLEIN et al., 2009).

Neste contexto, a determinação da concentração de halogênios, como bromo e cloro, na matriz polimérica de EEE torna-se relevante. Tendo em vista que, uma vez conhecido o teor deste elemento nos EEE, pode-se avaliar a necessidade da continuidade das análises para a averiguação dos compostos halogenados existentes.

Dentre as técnicas analíticas empregadas na determinação da concentração de halogênios, podem ser citadas a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) a cromatografia de íons (IC), a potenciometria de com eletrodo íon seletivos (ISE), a espectrometria de fluorescência de dispersão de raios-X e os métodos titrimétricos. A escolha da técnica de determinação depende do tipo de amostra, analito a ser determinado e seu nível de concentração (VARGA, 2007; KNAPP, 1998).

Uma técnica comumente empregada para a determinação de halogênios é a cromatografia de íons. As principais vantagens dessa técnica, incluem, a

capacidade de separar e determinar uma ampla quantidade de analitos iônicos em um curto período de tempo e a alta sensibilidade.

A IC é baseada nos princípios da troca iônica, assim, realiza a separação de espécies iônicas presentes na amostra por meio da interação dessas espécies com duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. Como fase estacionária, geralmente, são utilizadas colunas constituídas por um grupo funcional ligado a uma matriz polimérica. A fase móvel, também possui espécies iônicas, dessa forma, ocorre uma competição das espécies presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária. Para cada íon, o processo de troca é caracterizado pelo equilíbrio de distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária (EITH et al., 2007).

A cromatografia de íons quando associada a um detector de condutividade, permite a detecção e a determinação dos íons em solução após sua separação. Entretanto, podem ocorrer interferências devido a condutividade de íons presentes na fase móvel, como o sódio, impossibilitando a determinação de outros íons. Este problema pode ser solucionado com a utilização de um supressor de eluente, que consiste em uma coluna de troca iônica que permite a troca dos íons do eluente por espécies que contribuam para uma condutância mais baixa (EITH et al., 2007).

Outra técnica empregada na determinação de halogênios é a potenciometria utilizando eletrodos íon-seletivo (ISE). Esta técnica baseia-se no estabelecimento de uma diferença de potencial, que é gerada por um íon que migra por uma membrana seletiva. A diferença de potencial está relacionada à concentração da espécie iônica. Entretanto, a técnica é susceptível à interferência de outros íons. Os principais interferentes durante a determinação de Br por ISE são iodeto, cianeto e cloreto, enquanto que para Cl são iodeto, brometo, carbonato, hidróxido e tiosulfato. Além disso, o pH e a força iônica das soluções, os quais são fatores muito importantes, devem ser controlados e ajustados para cada tipo de eletrodo (HARRIS, 2005).

As principais vantagens da potenciometria com eletrodo íon-seletivo são baixo custo, fácil manipulação, bem como sua sensibilidade, que é adequada a uma série de elementos.

Dentro desse contexto, é importante mencionar que, até o momento, a potenciometria com ISE não foi aplicada para a determinação de Br e Cl em amostras de polímeros e que existem poucos trabalhos relatados na literatura que utilizaram a IC para este fim (DIMITRAKAKIS et al., 2009; MORAES et al., 2010). Assim, fazem-se necessárias investigações a respeito da aplicação destas técnicas na determinação destes elementos em amostras complexas como os polímeros.

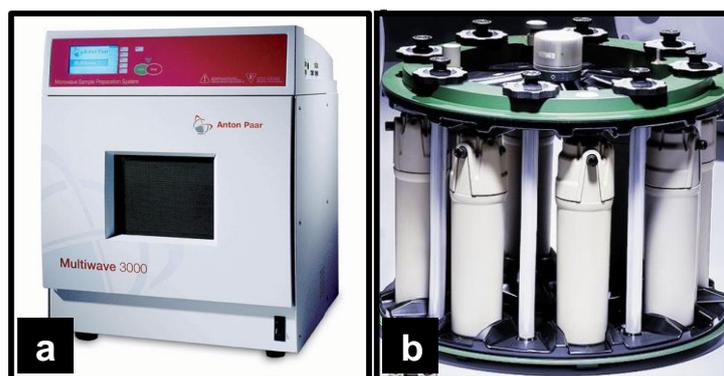
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

*Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras usados no desenvolvimento deste trabalho, bem como os procedimentos propostos que foram utilizados no preparo e análise das amostras.*

*Com a intenção de desenvolver um método para a determinação de bromo e cloro através do emprego das técnicas de potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE), cromatografia de íons (IC) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), dois diferentes procedimentos de preparo de amostras foram investigados: a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a pirolólise. Diferentes parâmetros foram avaliados visando a otimização dos mesmos para o preparo de amostras de polímeros de equipamentos elétricos e eletrônicos.*

### 3.1 Instrumentação

Para a decomposição das amostras por MIC foi utilizado um sistema pressurizado com aquecimento por radiação micro-ondas *Multiwave 3000*<sup>®</sup> (*Microwave sample preparation system*, Anton Paar, Áustria) (Fig. 4). O sistema foi equipado com oito frascos de quartzo, com volume interno de 80 ml, onde foi inserido um dispositivo de quartzo, que serve como suporte para as amostras (Fig. 5). As condições máximas de temperatura, pressão e potência do sistema são, respectivamente, 280 °C, 80 atm e 1400 W. O forno é equipado com sensores de temperatura e pressão que permitem o acompanhamento destes parâmetros em tempo real e, ainda, permite que a potência irradiada seja monitorada durante todo o programa de aquecimento.



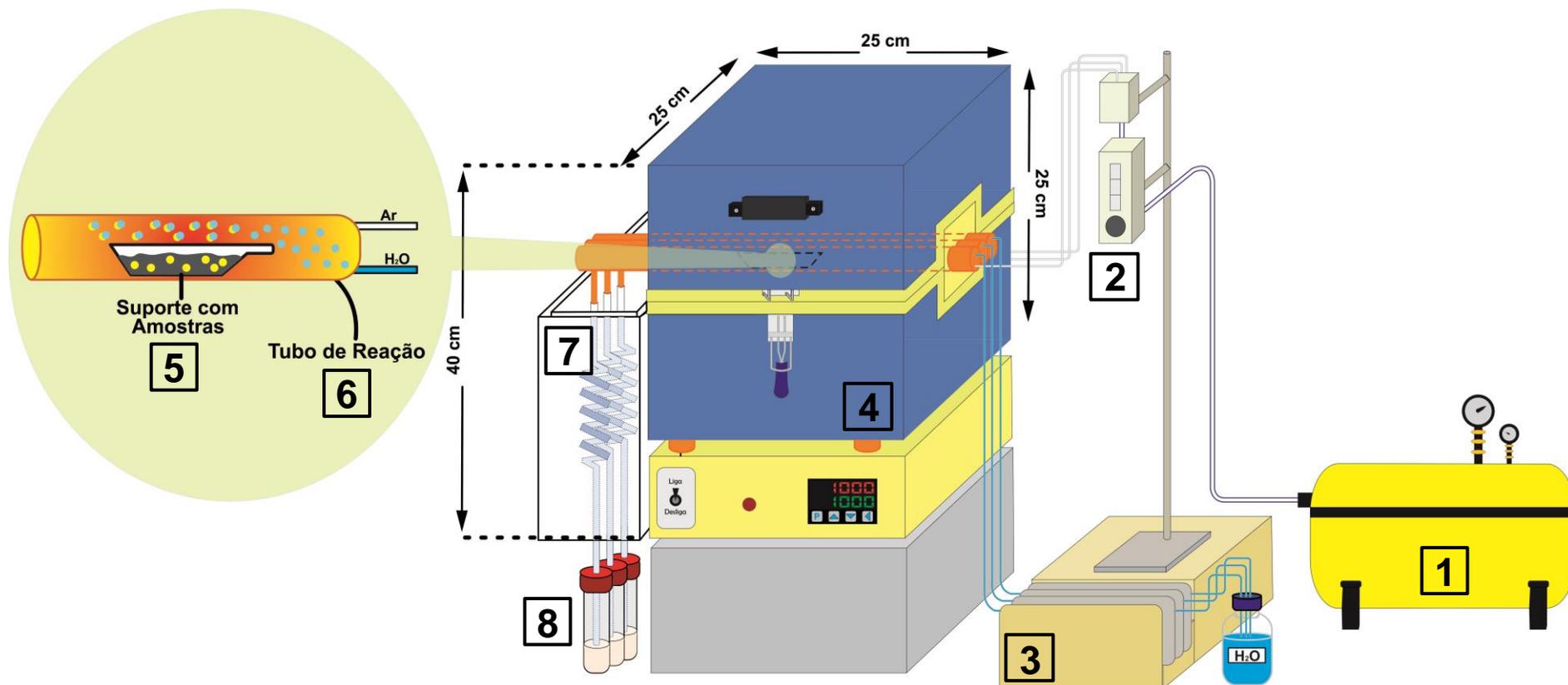
**Figura 4** – Forno de micro-ondas comercial *Multiwave 3000*<sup>®</sup> (a), Rotor equipado com oito frascos de quartzo (b).



**Figura 5** – Dispositivo de quartzo utilizado na MIC como suporte para as amostras.

O sistema de piroidrólise utilizado neste trabalho, conforme ilustrado na Figura 6, conta com um forno eletrotérmico (Sanchis, Brasil), com controle automático de temperatura (temperatura máxima de 1200 °C), onde são colocados três reatores (37 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro interno), construídos em quartzo de alta pureza. Cada reator recebe em seu interior um suporte de cerâmica (8,0 cm de comprimento x 1,0 cm de altura x 1,0 cm de largura), que serve como suporte para as amostras.

Com auxílio de uma bomba peristáltica (BP-600, Milan, Brasil), foi transferida água de elevada pureza para o interior de cada reator através de um tubo capilar de cerâmica (0,5 mm de diâmetro interno), o qual foi conectado à entrada do tubo de quartzo (reator) por uma rolha de silicone. A saída do tubo capilar cerâmico é aquecida pelo forno, a fim de gerar o vapor de água. Através de um compressor (Mega Air C-6L, Ferrari, Brasil), foi gerado ar para transportar o vapor de água e os produtos gasosos da reação de piroidrólise através do tubo de quartzo para o condensador, localizado na saída dos reatores de quartzo. O sistema de condensação é constituído por três tubos de vidro, na forma de espiral, imersos em um banho de gelo. A solução do condensado foi então recolhida em um recipiente de polipropileno contendo uma solução absorvedora adequada ao elemento de interesse.



**Figura 6** – Sistema de pirolólise utilizado para o preparo de amostras. Compressor de ar (1); fluxômetro (2); bomba peristáltica (3); forno eletrotérmico (4); suporte para amostra (5); Tubo de reação (6); sistema de condensação (7); frascos coletores (8).

Para a determinação de Br e Cl por IC, foi utilizado um cromatógrafo de íons com detector por condutividade (modelo 861 advanced compact IC, Metrohm, Suíça). Para tanto, foi utilizada uma coluna de troca aniônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), modelo Metrosep A Supp 5 (250 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma coluna-guarda com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica, modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (5 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula, Metrohm). As condições operacionais estão descritas na Tabela 4 do item 3.7 (*Materiais e métodos*).

Adicionalmente, foi realizada a determinação de Br e Cl por ISE utilizando um potenciômetro digital (modelo HI 3221 pH/ORP/ISE Meter, Hanna, EUA), equipado com eletrodos combinados íon seletivo para brometo (modelo HI 4102, Hanna) e para cloreto (modelo HI 4107).

Bromo também foi determinado por ICP-MS (modelo Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX, Canadá). O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, EUA), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc., Austrália) e com uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc., Austrália) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). As condições operacionais estão descritas na Tabela 4 do item 3.7 (*Materiais e métodos*).

O teor de carbono residual nas amostras decompostas por MIC foi determinado por ICP OES (Optima 4300 DV, PerkinElmer SCIEX), equipado com câmara de nebulização ciclônica. As condições operacionais estão apresentadas na Tabela 5 do item 3.8 (*Materiais e métodos*).

Durante a etapa de tratamento prévio, as amostras foram fracionadas usando instrumentos perfuro cortante (tesoura, estilete e alicate) e, cominuídas em moinho criogênico (modelo 6750 Spex CertiPrep, EUA). Para tanto, foi empregado um programa de pré-congelamento por 2 min, e moagem por 2 min com velocidade de 15 ips (impactos por segundo), após o procedimento foi repetido mais uma vez.

Papéis filtro usados como auxiliar no processo de combustão, bem como os invólucros das amostras foram descontaminados em um banho de ultrassom Unique (modelo USC – 1800 A), com frequência de 40 kHz.

Um forno tipo mufla foi utilizado para o preparo de  $V_2O_5$ , o qual foi obtido pelo aquecimento de  $NH_4VO_3$  por 4 horas.

Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica (modelo AY220, Marte, Brasil) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

### 3.2 Reagentes

Carbonato de amônio ( $(NH_4)_2CO_3$ ) p.a. (Vetec,) foi utilizado para o preparo das soluções absorvedoras utilizadas nos sistemas de piroidólise e MIC.

O pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), utilizado como acelerador no procedimento de piroidólise foi preparado a partir de metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$ ) p.a. (Vetec).

Para ignição da combustão no procedimento da MIC, foi necessário o uso de uma solução de nitrato de amônio 6 mol  $l^{-1}$ , obtida através da dissolução do  $NH_4NO_3$  p.a. (Merck) em água.

Para a pressurização dos frascos de decomposição por MIC, foi utilizado oxigênio comercial (White Martins, Brasil).

Argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil) foi empregado para a geração do plasma nas determinações por ICP-MS.

Para as determinações de Br e Cl por ISE, IC e ICP-MS, foi necessário a utilização de soluções de calibração, preparadas a partir da dissolução de brometo de sódio p.a. (NaBr) (Merck) e cloreto de sódio (NaCl) (Merck), em água ou solução compatível com aquela utilizada na absorção do analito.

A partir de  $Na_2CO_3$  p. a. (Synth) e  $NaHCO_3$  p. a. (Merck) em água, foi preparada a fase móvel de 3,2 mmol  $l^{-1}$  e 1 mmol  $l^{-1}$  de  $Na_2CO_3$  e  $NaHCO_3$ , respectivamente. A partir de  $H_2SO_4$  p. a. (Petroquimis) foi preparada solução de ácido sulfúrico na concentração de 200 mmol  $l^{-1}$ , utilizada como solução regeneradora da coluna supressora do cromatógrafo de íons.

Na determinação por ISE, também foi necessário o uso de solução ISA (Ionic Strength Adjusting) (HI4000-00, Hanna), para garantir o ajuste da força iônica da solução.

Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a. (Vetec) foi utilizado para o preparo das soluções utilizadas na descontaminação dos materiais que foram utilizados neste trabalho e, como um auxiliar de decomposição no procedimento de piroidrólise.

Solução de álcool etílico p.a. (Vetec) foi preparada na concentração de 20%, para a descontaminação dos papéis-filtro empregados no procedimento de combustão.

A água de elevada pureza utilizada nos procedimentos foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, adicionalmente, purificada em um sistema de purificação (Megapurity, Billerica, USA) até resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ .

### 3.3 Descontaminação do material

A vidraria utilizada e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em ácido nítrico 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e, posteriormente, lavados com água purificada.

Os filmes de polietileno utilizados como invólucros das amostras, bem como os papéis filtro empregados na MIC, foram descontaminados através de imersão em álcool etílico 20% (v/v) por 20 min em banho de ultrassom. Posteriormente, os mesmos foram lavados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar.

Os frascos de quartzo do forno de micro-ondas e os suportes para as amostras usados no sistema de combustão foram descontaminados com ácido nítrico concentrado e aquecimento em forno de micro-ondas usando o seguinte programa de aquecimento: *i*) 1400 W por 10 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). O mesmo procedimento de descontaminação também foi feito uma vez com água ultrapura, antes de proceder à decomposição das amostras.

### 3.4 Amostras

As amostras de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos foram adquiridas de diferentes usuários que as julgavam como “não úteis”, ou seja,

resíduos eletrônicos que não desempenham mais sua função ou que ficaram obsoletos. Para a otimização dos métodos foi utilizado uma amostra que compreendeu uma mistura dos componentes poliméricos de telefones móveis, nomeada como telefone móvel A. Após a otimização dos métodos os mesmos foram aplicados para a amostra de REEE (mouse, teclado e telefone móvel B).

Após a aquisição das amostras as mesmas passaram por uma limpeza, quando necessário, sendo por fim lavadas com água ultrapura. Em seguida as mesmas foram cominuídas em moinho criogênico, e por fim encaminhadas aos procedimentos de decomposição.

Para a avaliação da exatidão dos procedimentos propostos por piroidrólise e por MIC foi utilizado o material de referência certificado (CRM) IRMM ERM-EC680k (*low-density polyethylene – LPDE*).

### 3.5 Procedimento de decomposição por MIC

Para a decomposição das amostras, bem como do CRM, por MIC foram preparados invólucros com um filme de polietileno (com dimensões de 8 x 8 cm, massa de aproximadamente 50 mg), sobre o qual foi pesada a amostra ou o CRM. Em seguida, adicionou-se 50 µl de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (6 mol l<sup>-1</sup>) e o invólucro foi fechado com o auxílio de uma pinça e selado por aquecimento, o excesso de polietileno foi removido. Imagens dos invólucros produzidos com a amostra de polímero encontram-se apresentados na Figura 7.



**Figura 7** – Invólucro contendo polímero e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol l<sup>-1</sup>.

Para este procedimento, foram preparados invólucros contendo 400 mg de amostra e o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (6 mol l<sup>-1</sup>). Cabe ressaltar que, estudos foram realizados previamente com o intuito de verificar a massa máxima de amostra que poderia

ser completamente decomposta sem o risco de um aumento excessivo de pressão durante a etapa de combustão, para tanto, foram avaliadas massas de 100 a 450 mg de amostra.

Posteriormente, o invólucro contendo a amostra foi disposto na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$ . Em um segundo momento, foram adicionados 6 ml da solução absorvedora no interior do frasco de quartzo e o suporte contendo a amostra foi, então, colocado no interior do mesmo com o auxílio de uma haste. Por fim, os frascos foram fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 atm de  $\text{O}_2$  por 1 min e submetidos ao programa de irradiação com micro-ondas mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Programa de irradiação empregado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.

Etapa	Potência (W)	Tempo de permanência	Exaustão
1	1400	5 min	Fan 1
2	0	20 min	Fan 3*

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar  $\text{s}^{-1}$ , temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 atm; \*etapa de resfriamento.

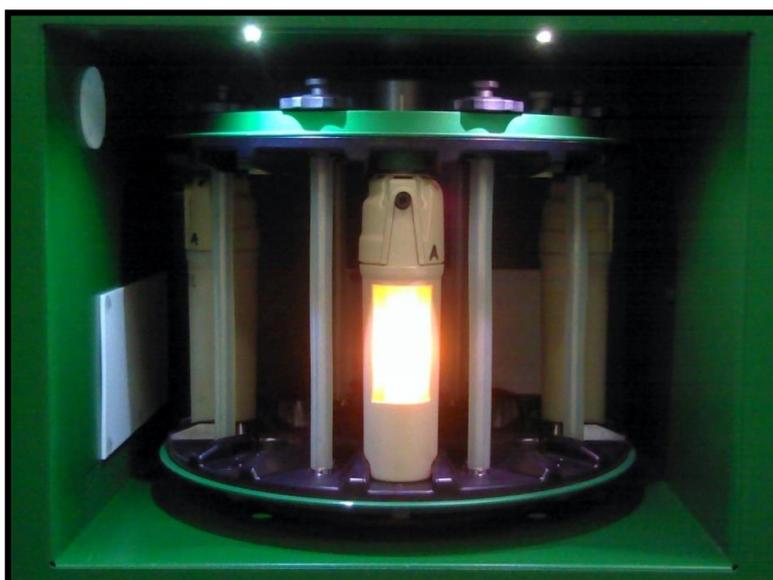
Após o término do programa de irradiação os digeridos foram avolumados a 40 ml e as determinações de Br e Cl foram conduzidas por ISE, IC e ICP-MS.

Foram avaliadas como solução absorvedora  $\text{H}_2\text{O}$  e carbonato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  em diferentes concentrações (25, 50, 75 e 100 mmol  $\text{l}^{-1}$ ). Os ensaios de recuperação foram realizados adicionado-se diretamente a amostra 50  $\mu\text{l}$  de uma solução com concentrações de 1600 e 240 mg  $\text{l}^{-1}$  de Br e Cl, respectivamente.

As melhores condições observadas tiveram a sua exatidão avaliada por meio da decomposição de 200 mg do ERM-EC680k (*low-density polyethylene* – LPDE).

Após os parâmetros do método terem sido otimizados, as melhores condições para a decomposição das amostras visando a determinação de Br foram aplicadas para a decomposição de outras amostras de REEE.

Para a observação do início da combustão e do tempo que a amostra permanecia queimando, foi feita uma alteração no programa de calibração do forno de micro-ondas. Com este programa, o eixo que move o rotor durante o aquecimento permanece imóvel e o sistema de verificação do rotor ou posicionamento dos frascos não é ativado, o rotor contendo quatro frascos de quartzo, onde um deles possuía um corte frontal na capa de proteção, conforme mostrado na Figura 8. Cabe salientar que, esta modificação foi feita no laboratório apenas para a avaliação do processo de combustão e a mesma não é recomendada pelo fabricante do equipamento, tendo em vista que os dispositivos de segurança permanecem desativados durante este procedimento. O frasco, onde foi colocada a amostra a ser queimada, foi posicionado em frente à porta do forno, para que pudesse ser visualizado o início, o desenvolvimento e o término da combustão. Nesta etapa, a potência máxima irradiada foi de 1000 W, porém, apenas durante o tempo necessário para a ignição da amostra, momento no qual a irradiação foi interrompida. Desta forma, foi possível determinar o momento em que ocorria a ignição das amostras, assim como acompanhar visualmente todo o processo de combustão das mesmas.



**Figura 8** – Adaptação do sistema para visualização do processo de combustão.

Com respeito ao procedimento empregado para a execução da MIC, ainda cabe destacar que, a massa de papel filtro, a concentração e o volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e a pressão de  $\text{O}_2$  utilizada foram baseados em trabalhos prévios (FLORES et al., 2004; MESKO et al., 2006).

### **3.6 Procedimento de decomposição por piroidrólise**

Neste procedimento as amostras, ou o CRM, foram pesados em suportes de cerâmica (cerca 100, 200 ou 300 mg). Quando necessário, foi adicionado auxiliar de decomposição, pentóxido de vanádio na proporção 1:1 amostra/auxiliar. Em seguida, os suportes foram introduzidos no tubo de reação a uma temperatura inicial de 200 °C ou 800 °C, ajustou-se a vazão de água (0,25 ou 0,5  $\text{ml min}^{-1}$ ), bem como a de ar (0,0; 0,1 ou 0,2  $\text{l min}^{-1}$ ). A reação de piroidrólise foi realizada a 1000 °C e, o tempo de reação estudado foi de 10 min. Para a absorção dos analitos foram empregados 10 ml de solução absorvedora. A solução avaliada foi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  100  $\text{mmol l}^{-1}$ .

### **3.7 Determinação dos analitos por IC, ISE e ICP-MS**

As soluções resultantes após a decomposição da amostra, pelos diferentes procedimentos foram analisadas por IC e ISE para a determinação de Br e Cl, e ICP-MS para a determinação de Br. Os parâmetros operacionais do IC e ICP-MS estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Parâmetros operacionais para a determinação de Br e Cl por IC e Br por ICP-MS.

Parâmetros	Condição operacional
<b>IC</b>	
Fase estacionária	Amônio quaternário em poli(álcool vinílico)
Fase móvel - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> (mmol l <sup>-1</sup> )	3,2/1,0
Vazão da fase móvel (ml min <sup>-1</sup> )	0,7
Alça de amostragem (µl)	20
Escala de condutividade do detector (µS cm <sup>-1</sup> )	70
Pressão normal da coluna (MPa)	12-15
<b>ICP-MS</b>	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400
Vazão principal de argônio (l min <sup>-1</sup> )	15
Vazão auxiliar de argônio (l min <sup>-1</sup> )	1,2
Vazão de argônio do nebulizador (l min <sup>-1</sup> )	1,15
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Cones de amostragem ( <i>sampler e skimmer</i> )	Pt
Lente iônica	<i>Auto lens off</i>
Tempo de permanência no detector (ms)	50
Isótopo (m/z)	<sup>79</sup> Br

Com respeito à calibração, cabe destacar que, esta foi realizada por meio de soluções preparadas a partir de soluções estoques de Br na concentração de 10000 µg l<sup>-1</sup>. As curvas utilizadas para a calibração foram de 1 a 10 µg l<sup>-1</sup> de Br, estas foram preparadas em NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mmol l<sup>-1</sup> de acordo com o meio das amostras analisadas para ICP-MS. As curvas utilizadas para calibração do IC, foram preparadas em meio de H<sub>2</sub>O ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mmol l<sup>-1</sup> contendo de 0,2 a 2,0 mg l<sup>-1</sup> de Br e Cl. Para as análises por potenciometria com ISE, as concentrações de Br nas curvas de calibração foram de 0,1 a 10,0 mg l<sup>-1</sup> em soluções contendo H<sub>2</sub>O ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mmol l<sup>-1</sup>, além disso foi adicionado solução 600 µl de solução ISA bem como ajustado o pH com solução de padrão de pH de acetato de amônio.

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas por meio do *software* GraphPad Software<sup>®</sup>, Inc (Instat 3.0). A comparação de até duas médias foi feita através do cálculo do grau de confiança de *Student (t)*, ao nível de 95%. A

comparação de três ou mais médias foi realizada usando a análise de variância – ANOVA, para intervalo de confiança de 95%.

### 3.8. Determinação do teor de carbono residual

A determinação do teor de carbono residual nas amostras digeridas por MIC foi feita por ICP OES. Para tanto, os digeridos, bem como as soluções de calibração foram, previamente, purgadas com argônio (Ar) por 2 min, para a remoção do CO<sub>2</sub> dissolvido. Foi utilizado ítrio como padrão interno, este foi adicionado às amostras e padrões a uma concentração final igual a 1 mg l<sup>-1</sup> e monitorado a 371,030 nm.

Os parâmetros operacionais do ICP OES no momento das análises são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros operacionais para a determinação de C por ICP OES.

Parâmetros	Condição operacional
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400
Vazão principal de argônio (l min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão auxiliar de argônio (l min <sup>-1</sup> )	0,2
Vazão de argônio do nebulizador (l min <sup>-1</sup> )	0,7
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	<i>Concêntrico</i>
Vista	<i>Axial</i>
Comprimento de onda (nm)	193,091 e 247,856

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos para as análises descritas no capítulo 3 (Materiais e métodos), os quais possibilitaram o desenvolvimento e avaliação dos procedimentos de preparo de amostras de polímeros para a subsequente determinação dos analitos por IC, ICP-MS e ISE.*

*A discussão dos resultados está subdividida em três partes principais. Na primeira delas, serão discutidos os aspectos relacionados ao processo de combustão para as amostras de polímero, bem como os parâmetros otimizados. Na segunda parte serão apresentados os parâmetros avaliados para a decomposição da amostra de polímero por pirolólise, adicionalmente serão apresentados os resultados alcançados para a determinação de Br e Cl por ISE, IC e ICP-MS. Na terceira e última parte serão apresentados os resultados obtidos para a determinação de Br e Cl por cromatografia de íons e ISE em diferentes amostras de REEE.*

#### 4.1 Pré-tratamento das amostras

Conforme descrito no item 3.1 (*Materiais e Métodos*), as amostras passaram por um pré-tratamento, que consistiu no fracionamento prévio das diferentes amostras de REEE (separação e limpeza dos componentes poliméricos dos eletroeletrônicos), e posteriormente de moagem criogênica. Cabe salientar, que esta etapa foi trabalhosa, pois as amostras foram de difícil fragmentação, uma vez que eram constituídas de materiais que ofereciam elevada resistência mecânica. Neste sentido, mesmo com dificuldades na moagem das amostras, foi de fundamental importância o uso de um moinho criogênico, que após programa de aplicado foi possível obter uma amostra mais homogênea e com pequeno tamanho de partícula em relação aos processos de moagem com moinhos convencionais.

#### 4.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

A MIC foi um dos métodos de preparo de amostras avaliado visando a determinação de Br e Cl em resíduos poliméricos de EEE por IC e ISE, tendo em vista que métodos de combustão têm sido aplicados de forma eficiente para a decomposição de amostras de polímero para a subsequente determinação de halogênios (DIMITRAKAKIS et al., 2009b; MORAES et al., 2010). No entanto, cabe ressaltar que, até o momento, não existem relatos na literatura do uso da MIC para a decomposição de polímeros oriundos de REEE, cuja matriz é bastante complexa devido aos aditivos que são adicionados a mesma. Neste sentido, cabe enfatizar que é bastante importante que a combustão ocorra de maneira adequada, pois não ocorra, alguns compostos podem ocasionar interferências durante a determinação de Br e Cl pelas técnicas mencionadas.

As decomposições por MIC foram realizadas conforme descrito no item 3.5 (*Materiais e métodos*). Inicialmente, foi avaliada a forma de introdução da amostra no sistema de combustão, uma vez que não foi possível preparar as amostras de polímeros na forma de comprimidos devido o tamanho de partícula das amostras. Dessa forma, investigou-se a utilização de filmes de polietileno, visto que o uso

desse material como invólucro para amostras de petróleo é reportado na literatura para subsequente decomposição por MIC (PEREIRA, 2007). Adicionalmente foi avaliado o tempo de combustão, a massa de amostra que poderia ser decomposta pela MIC de forma apropriada, bem como a solução mais adequada para a absorção e estabilização dos analitos e, as técnicas de determinação empregadas.

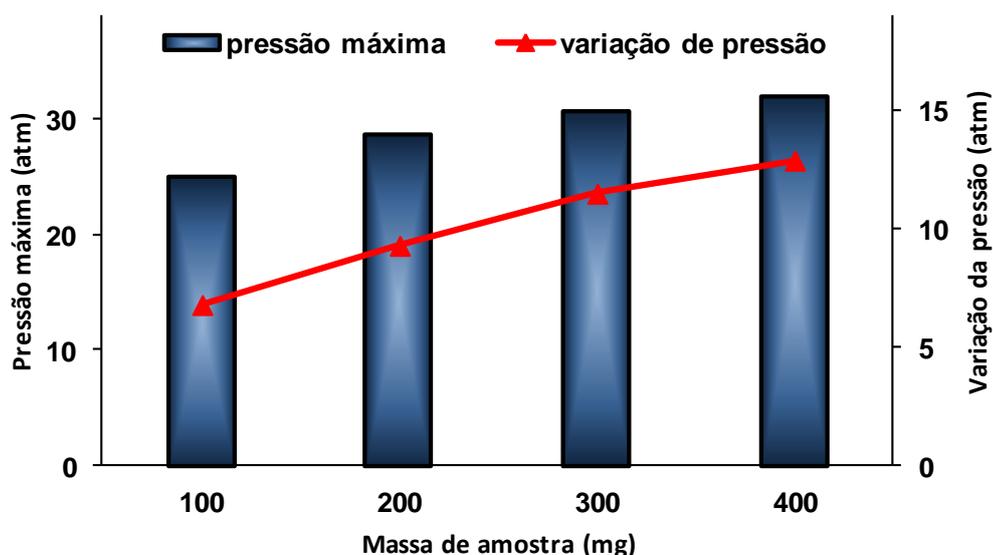
Nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 são apresentados os resultados referentes a otimização da massa de amostra, a avaliação do tempo de combustão e da solução absorvedora, respectivamente.

#### **4.2.1 Otimização da massa de amostra**

Como mencionado anteriormente, a massa de amostra foi um parâmetro avaliado durante o desenvolvimento do método para a decomposição de amostras de polímeros de REEE por MIC, para a posterior determinação de Br e Cl. A menor massa avaliada foi 100 mg, para estudos subsequentes a massa empregada foi sendo aumentada em incrementos de 50 mg. Este estudo foi feito utilizando 6 ml de água como solução absorvedora, 50  $\mu\text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $6 \text{ mol l}^{-1}$ ) como iniciador de combustão, 20 atm de pressão de  $\text{O}_2$  e o seguinte programa de irradiação: 1400 W por 30 segundos.

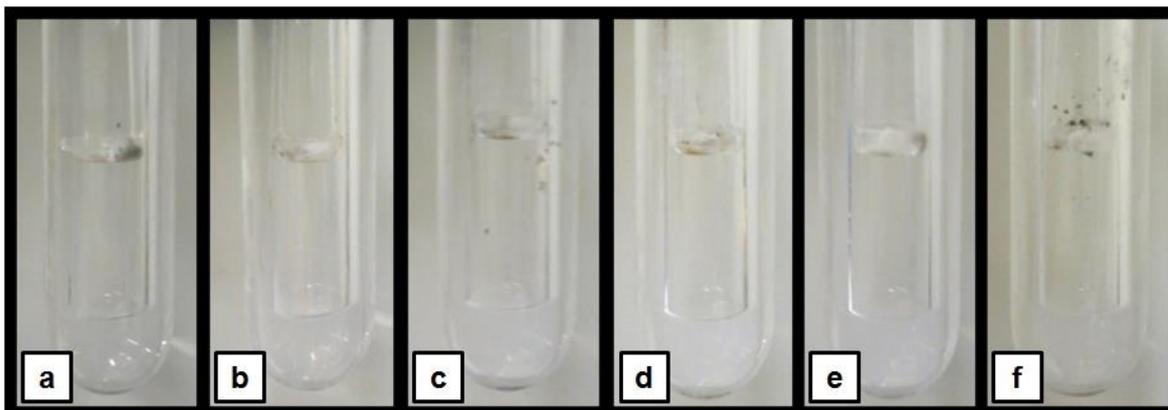
No decorrer do estudo observou-se o aspecto das soluções obtidas após a decomposição da amostra, a pressão máxima atingida no sistema para cada massa de amostra avaliada, bem como a variação da pressão do sistema. Esses parâmetros foram avaliados, para que, assim, fosse determinada a massa máxima de amostra que poderia ser decomposta de um modo adequado sem que ocorresse um aumento excessivo da pressão do sistema, uma vez que o valor da pressão de operação do forno de micro-ondas não deve ultrapassar 80 atm.

Os resultados obtidos a partir do monitoramento da pressão máxima atingida pelo sistema durante a decomposição de diferentes massas de amostra por MIC, bem como os obtidos pelo monitoramento da variação da pressão do sistema são mostrados na Figura 9.



**Figura 9** – Pressão máxima atingida no sistema e variação da pressão em função da massa de amostra decomposta por MIC (pressão inicial de oxigênio - 20 atm).

Conforme pode ser observado na Figura 9, a pressão atingida no sistema durante a combustão de diferentes massas de polímero aumentou quase que linearmente com o incremento da massa de amostra, contudo, sem oferecer risco ao sistema, tendo em vista que a pressão máxima atingida foi cerca de 32 atm. A partir deste estudo também foi possível perceber que massas de amostra de até 350 mg podem ser decompostas por MIC a uma pressão de  $O_2$  de 20 atm (Fig. 10). Entretanto, sob estas condições, não foi possível realizar a combustão de 400 mg de amostra, uma vez que a decomposição foi incompleta. Dessa forma, investigou-se a adição de 50  $\mu$ l de  $NH_4NO_3$  6 mol  $l^{-1}$  (mesma solução de ignição) no interior do invólucro da amostra, com o intuito de avaliar se o mesmo auxiliaria no processo de combustão. O  $NH_4NO_3$  é um agente oxidante e, quando adicionado no invólucro, torna a reação de combustão mais homogênea. Como pode ser observado na Figura 11, com a adição de  $NH_4NO_3$  foi possível realizar a decomposição de 400 mg de amostra, uma vez que uma decomposição completa é obtida. A eficiência da decomposição dessa massa de amostra foi comprovada por meio da determinação do teor de carbono residual nos digeridos, onde, todas as soluções analisadas apresentaram RCC abaixo de 25 mg  $l^{-1}$  (limite de detecção do método).



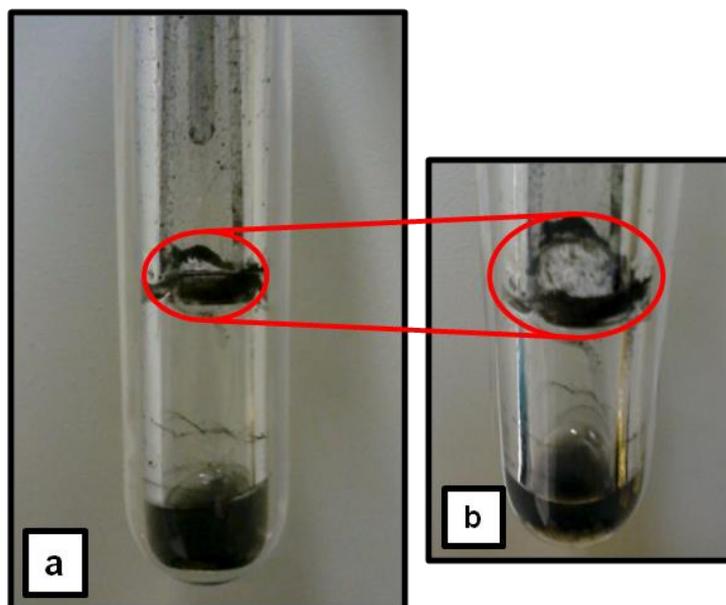
**Figura 10** – Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de diferentes massas de polímero por MIC com pressão de 20 atm de O<sub>2</sub>: 100 mg (a), 150 mg (b), 200 mg (c), 250 mg (d), 300 mg (e) e 350 mg (f).



**Figura 11** – Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de 400 mg de polímero por MIC, com 50 µl NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup> e pressão de O<sub>2</sub> de 20 atm.

Tendo em vista que foi possível realizar a decomposição de 400 mg de amostra utilizando auxiliar de combustão, foi dado prosseguimento a avaliação da decomposição da amostra com o uso de 50 µl NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup>. No entanto, não foi possível realizar a decomposição de massas de polímeros superiores a 400

mg. Isto pode estar associado também à carga inorgânica que é adicionada aos polímeros de EEE, que acaba por dificultar a combustão da amostra, conforme pode ser visualizado na Figura 12.



**Figura 12** – Aspecto da solução absorvedora e do sistema de decomposição após a decomposição de 450 mg de polímero por MIC, com 50  $\mu\text{l}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$  e pressão de  $\text{O}_2$  de 20 atm (a). Detalhe do suporte de quartzo contendo resíduo inorgânico da amostra de polímero (b).

Devido a decomposição completa, com baixos teores de carbono residual, selecionou-se a massa de 400 mg como a máxima massa de amostra, sendo esta utilizada para os estudos subsequentes na presença de 50  $\mu\text{l}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{l}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Determinação do tempo de combustão

A determinação do tempo de combustão foi realizada conforme descrito no item 3.5 (Materiais e métodos). O momento do início e do término da ignição das diferentes massas de amostra foram determinados visualmente. Os resultados

referentes ao tempo de ignição e a duração da reação de combustão, para massas de amostra de 150 e 400 mg, podem ser observados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Tempo de ignição e duração da combustão da amostra de polímero por MIC, utilizando 20 atm de O<sub>2</sub>, 6 ml de H<sub>2</sub>O, 50 µl de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup> (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3).

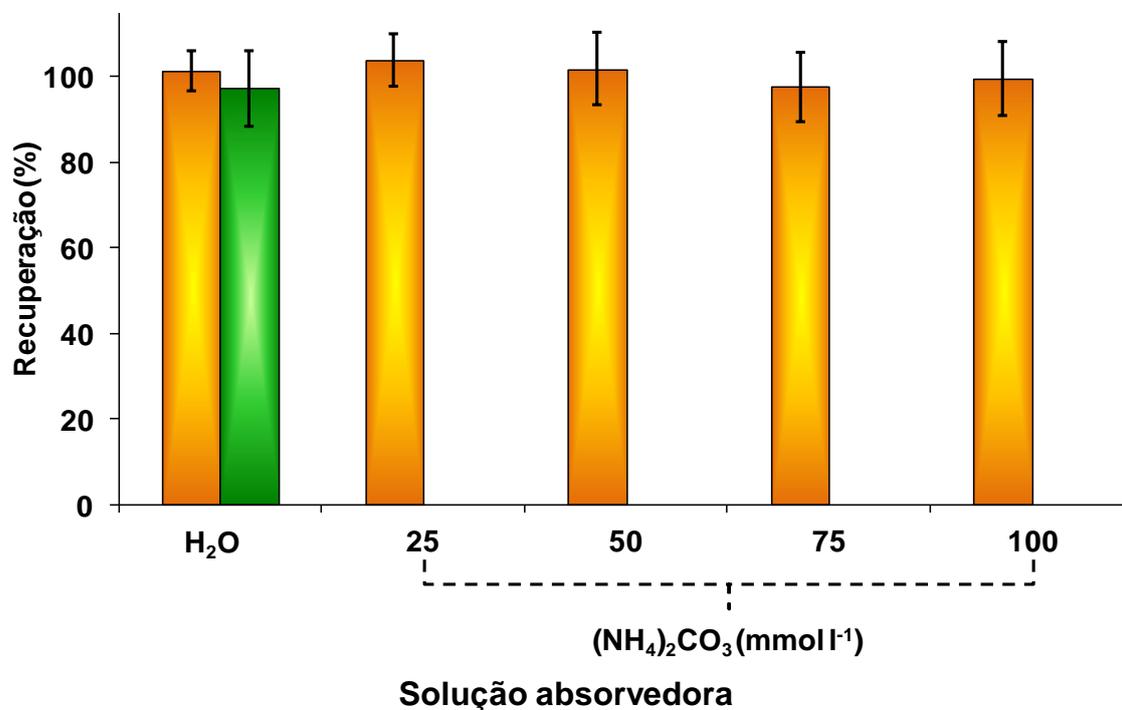
Massa	Tempo de ignição (s)	Duração da combustão (s)
150 mg	4 ± 1	39 ± 6
400 mg	4 ± 1	80 ± 10

Como pode ser verificado na Tabela 6 não houve diferença no tempo de ignição para as diferentes massas de amostra avaliadas. Além disso, pode-se observar que, a duração da combustão foi praticamente proporcional ao aumento da massa de amostra. Essas informações são importantes para as definições relacionadas ao programa de irradiação com micro-ondas, pois assim pode-se definir o tempo de incidência das micro-ondas necessário para que ocorra a decomposição da mostra, bem como o tempo de refluxo para a absorção dos analitos. O programa de irradiação com micro-ondas escolhido esta apresentado na Tabela 3.

#### 4.2.3 Avaliação da solução absorvedora para Br e Cl

Com a finalidade de selecionar a solução mais apropriada para absorção de Br e Cl após a combustão de amostras de polímeros, foram avaliadas soluções de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em diferentes concentrações (25, 50, 75 e 100 mmol l<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O. Estas soluções foram escolhidas tendo em vista que proporcionaram a obtenção de recuperações satisfatórias quando utilizadas para a absorção de Br e Cl em trabalhos relatados na literatura (PEREIRA et al., 2008; ANTES et al., 2010; MORAES et al.,2010), como também, por serem compatíveis com as técnicas utilizadas para a determinação dos analitos. Dessa forma, ensaios de recuperação foram realizados com a adição de uma concentração conhecida de Br e Cl aos invólucros da amostra (item 3.6 – *Materiais e métodos*). Os resultados

obtidos por IC para as recuperações dos analitos nas diferentes soluções absorvedoras estudadas estão apresentados na Figura 13.

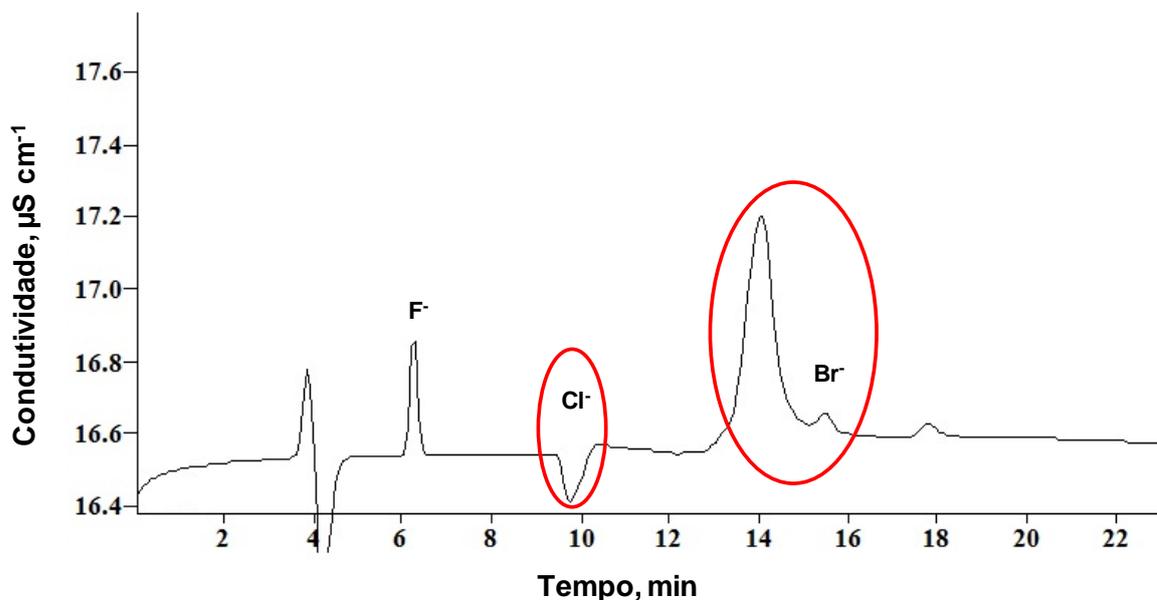


**Figura 13** – Recuperações obtidas para ■ Br e ■ Cl em amostras de polímero, por IC, após MIC, utilizando diferentes concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  como solução absorvedora (massa de amostra = 400 mg, n=3).

Como pode ser observado na Figura 13, foram obtidas recuperações satisfatórias para Br (98 a 104%) nas diferentes soluções absorvedoras. De forma geral, os RSDs obtidos para as soluções absorvedoras avaliadas foram inferiores a 10%. Contudo, obtiveram-se menores RSDs quando se utilizou como solução absorvedora  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25  $\text{mmol l}^{-1}$  e água ultrapura, que ficaram em torno de 6 e 4%, respectivamente. Para as demais soluções absorvedoras avaliadas,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  nas concentrações de 50, 75 e 100  $\text{mmol l}^{-1}$ , foram superiores (cerca de 9%) aos obtidos para a concentração de 25  $\text{mmol l}^{-1}$ .

Cabe ressaltar que, mesmo havendo interferências na eluição de Br quando utilizadas soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como soluções absorvedoras (Fig. 14), foi possível obter recuperações adequadas para o analito, conforme mencionado

anteriormente. Isto só foi possível, uma vez que as soluções de referência empregadas para a calibração do cromatógrafo foram feitas em  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  10  $\text{mmol l}^{-1}$  e, para as determinações de Br, as amostras foram diluídas de forma que apresentassem as mesmas condições das soluções empregadas na calibração.



**Figura 14** – Cromatograma obtido para a solução de referência de  $200 \mu\text{g l}^{-1}$  dos halogênios em  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  10  $\text{mmol l}^{-1}$ .

É importante mencionar que as concentrações de Cl não foram determinadas nas amostras e nas soluções de referência quando utilizadas as diferentes concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  devido à interferência ocorrida no sinal do analito, como pode ser observado na Figura 14. Assim, procurou-se realizar diluições da amostra para diminuir esta interferência, entretanto, isto provocou um aumento no limite de detecção para Cl por IC, impedindo a determinação do analito em baixas concentrações por meio deste método. No entanto, quando água ultrapura foi avaliada como solução absorvedora para este analito após a decomposição das amostras de polímero por MIC, não houve interferência, e a recuperação obtida para Cl foi em torno de 97% ( $\text{RSD} < 10\%$ ).

Ainda cabe mencionar que, conforme estudo realizado por Mesko (2008), onde foi avaliada a concentração apropriada de carbonato de amônio em solução para a utilização na determinação de halogênios por IC, foi verificado que usando

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  3 mmol l<sup>-1</sup> não foram observados problemas durante a eluição dos analitos. Desta forma, previamente às determinações por IC, as amostras preparadas em  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> foram diluídas à concentração final igual ou inferior a 3 mmol l<sup>-1</sup> para contornar este problema. Assim, nestas condições, as soluções de referência para a calibração do cromatógrafo de íons puderam ser preparadas em água, pois não foi observada nenhuma alteração no cromatograma.

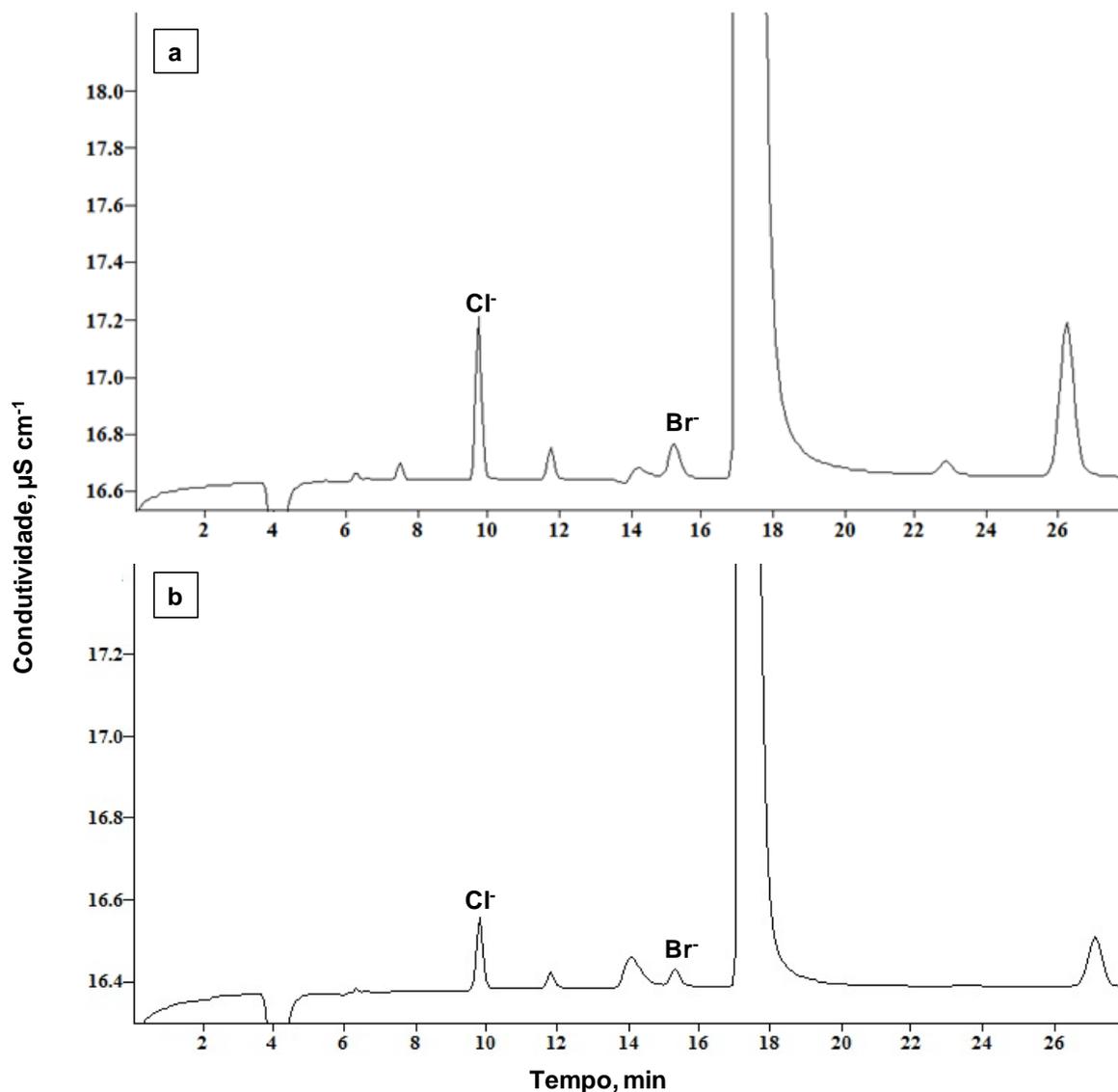
O pH das soluções de referência e das amostras também é outro fator importante, principalmente durante as determinações por IC, uma vez que as soluções analisadas devem possuir um pH entre 3 e 12, quando utilizada a coluna cromatográfica empregada neste estudo (item 3.1 – *Materiais e métodos*). O pH das soluções absorvedoras após a combustão estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Determinação do pH das soluções absorvedoras antes e após a combustão (400 mg de polímero, 20 atm de O<sub>2</sub>, n = 3).

Solução	pH antes da combustão	pH após a combustão
H <sub>2</sub> O	5,99	2,11 ± 0,08
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l <sup>-1</sup>	8,64	6,71 ± 0,11
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l <sup>-1</sup>	8,84	6,93 ± 0,17
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 75 mmol l <sup>-1</sup>	8,86	7,06 ± 0,14
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l <sup>-1</sup>	8,89	7,27 ± 0,05

Conforme pode ser observado na Tabela 7, o pH das soluções resultantes de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  sempre diminuiu após a combustão das amostras, permanecendo em torno de 7. Contudo, quando H<sub>2</sub>O foi empregada como solução absorvedora o seu pH ficou em torno de 2. Este fato pode estar relacionado aos gases formados na combustão (principalmente CO<sub>2</sub> e CO), que são absorvidos pela solução formando ácido carbônico, que ocasiona a diminuição do pH. Entretanto, diferente do que é relatado em outros trabalhos (PEREIRA, 2007; HARTWIG, 2011), mesmo nesta condição de pH, foram obtidas recuperações quantitativas dos analitos, provavelmente por estarem em concentrações não muito elevadas e também pelas próprias características da matriz da amostra que deve dificultar a perda por volatilização dos analitos nestas condições.

Desta forma, para avaliar a exatidão do procedimento de decomposição por MIC utilizando água ultrapura e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> como solução absorvedora para subsequente determinação de Br e Cl por IC, foram decompostos cerca de 200 mg do ERM-EC680k (*low-density polyethylene – LPDE*), conforme descrito no item 3.4 (*Materiais e métodos*), utilizando ambas as soluções. Na Figura 15 são apresentados os cromatogramas obtidos para a decomposição do CRM por MIC, onde é possível observar que a solução obtida por meio da MIC é apropriada a determinação por IC, tendo em vista que os cromatogramas apresentaram uma linha base estável durante a determinação e que os picos referentes aos elementos de interesse apresentaram uma boa resolução.



**Figura 15** – Cromatogramas característicos para a determinação de Br e Cl por IC, após a decomposição por MIC de material de referência certificado (ERM-EC680k) utilizando como solução absorvedora  $\text{H}_2\text{O}$  (a) e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $25 \text{ mmol l}^{-1}$  (b).

Após a identificação dos tempos de retenção correspondentes aos analitos foi feita, com base na curva de calibração, a quantificação dos halogênios nos CRMs. Os valores determinados e as concordâncias com os valores certificados são mostradas na Tabela 8.

**Tabela 8** – Resultados obtidos para Br e Cl após decomposição do ERM-EC680k por MIC e determinação por IC, (resultados expressos em média  $\pm$  desvio padrão, n = 3)

Analito	Solução absorvedora	Valor Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Br	Água ultrapura	$96,0 \pm 4,0$	$92,4 \pm 8,9$
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l <sup>-1</sup>		$90,2 \pm 4,3$
Cl	Água ultrapura	$102,2 \pm 3,0$	$101,5 \pm 9,7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l <sup>-1</sup>		$97,6 \pm 4,5$

Como pode ser observado na Tabela 8, foram obtidas concordâncias satisfatórias para as duas soluções absorvedoras empregadas (94 a 96% para Br e de 95 a 99% para Cl). Foi observado também, que não houve diferença significativa entre estes valores (teste *t-student*, 95% de confiança).

Embora tanto a água como  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> tenham sido adequadas para a absorção de Br e Cl, optou-se pela solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> em virtude dos menores RSDs obtidos para ambos os elementos e que o pH (~ 6) é mais adequado a técnica de determinação empregada. Além disso, esta faixa de pH possibilita a aplicação do método para faixas de concentração de Br e Cl mais elevadas, devido minimizar a possibilidade de perdas por volatilização, além de contribuir com a estabilidade dos analitos em solução. Dessa forma, empregando as condições otimizadas para a amostra de telefones móveis A, foi obtida uma concentração de  $390 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$  Br, enquanto que Cl ficou abaixo do LD ( $60,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ) para este método.

### 4.3 Decomposição por piroidrólise

A piroidrólise foi avaliada para o preparo de amostras de polímeros provenientes de REEE para posterior determinação de Br por ISE e IC, tendo em vista que, alguns trabalhos relatados na literatura têm indicado que a mesma trata-se de um método promissor para o preparo de amostras visando a subsequente determinação de halogênios. Com bases em trabalhos da literatura,

este sistema tem sido amplamente utilizado para amostras compostas majoritariamente por constituintes inorgânicos (BONIFACIE et al, 2007; WANG et al, 2010; MARKS et al, 2012), enquanto que, são poucas as aplicações para matrizes ricas em compostos orgânicos (ANTES et al, 2010; Peng et al, 2012). Assim, inicialmente, foram avaliados alguns parâmetros do sistema de piroidrólise como a massa de amostra que poderia ser decomposta no sistema, o uso de reagentes auxiliares para a decomposição da amostra, a vazão de ar e água empregada, bem como a temperatura de reação de piroidrólise.

Os resultados obtidos quando se realizou a decomposição das amostras por MIC e posterior determinação por IC, foram utilizados como parâmetros para avaliação deste método.

Cabe enfatizar que para a avaliação do sistema de piroidrólise utilizou-se como amostra a mesma mistura de compostos poliméricos de telefones celulares. Neste caso, como as concentrações para Cl foram abaixo do LD, este estudo foi direcionado apenas para Br, tendo em vista que as concentrações de Cl estariam abaixo do LD das técnicas de determinação por ISE e IC.

#### 4.3.1 Avaliação da massa de amostra para decomposição por piroidrólise

Nesse estudo foram avaliadas massas de 100, 200 e 300 mg, as quais foram dispostas em suportes de cerâmica, conforme mostrado na Figura 16, e os demais parâmetros operacionais do sistema, foram fixados e estão apresentados na Tabela 9.



**Figura 16** – Suporte de cerâmica utilizado no sistema de piroidrólise, contendo amostras de polímero antes da decomposição.

**Tabela 9** – Parâmetros operacionais empregados na avaliação da massa de amostra a ser decomposta por piroidrólise.

Parâmetros operacionais	Condições
Tempo de decomposição (min)	10
Solução absorvedora - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ( $\text{mmol l}^{-1}$ )	100
Volume de solução absorvedora (ml)	10
Temperatura de piroidrólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	1000
Vazão de ar ( $\text{l min}^{-1}$ )	0,20
Vazão de água ( $\text{l min}^{-1}$ )	0,50 <sup>1</sup>

Como pode ser observado na Tabela 19, a solução absorvedora utilizada nesse estudo foi  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $100 \text{ mmol l}^{-1}$ , esta foi escolhida devido à existência de trabalhos na literatura onde a mesma foi utilizada para a absorção de halogênios após a decomposição de combustíveis fósseis por piroidrólise (ANTES et al., 2010; 2012).

Na Figura 17 podem ser observados os suportes das amostras utilizados na piroidrólise após a decomposição das diferentes massas de polímeros estudadas. Com base na mesma, é possível inferir que durante o processo de piroidrólise, a amostra é quase que em sua totalidade decomposta, restando somente um pequeno resíduo de cinzas no suporte.



**Figura 17** – Cinzas remanescentes nas barquetas após a decomposição de até 300 mg de polímero.

O resíduo resultante das decomposições foi pesado, e verificou-se que o mesmo representa aproximadamente 10% da massa inicial da amostra, e este pode dar uma estimativa da carga inorgânica que compõe os polímeros estudados, embora o teor de cinzas não tenha sido determinado. Contudo, foi observado que, aproximadamente, a temperatura de 400 °C (durante a etapa de aquecimento de 200 a 1000 °C, que dura em torno de 10 min) ocorria a formação de fumos densos com coloração castanho escuro, acarretando no acúmulo de resíduos na saída do tubo de reação, como também no condensador (Fig. 18). Conseqüentemente, isto fez com a solução absorvedora apresentasse um aspecto oleoso com separações das fases (aparentemente água/óleo). Além disso, foi observado que as soluções absorvedoras apresentaram um odor forte, característico de compostos orgânicos fenólicos, o que também indica que alguns compostos voláteis, com temperatura de ebulição abaixo de 400 a 500 °C estejam sendo arrastados para o sistema de condensação e para a solução absorvedora sem o completo rompimento das ligações e liberação dos elementos de interesse. Dentre estes compostos podem ser citados os éteres difenil polibromados, conforme relatado na literatura (BOTARO & TORRES, 2007).



**Figura 18** – Imagem da saída do reator, onde pode ser observada a adsorção de material (condições de piroidrólise: tempo de reação 10 min; massa de amostra 300 mg; temperatura 1000 °C).

De acordo com o que foi observado para o aspecto físico das decomposições, pode-se supor que o comportamento durante a decomposição foi semelhante para as três massas de amostra avaliadas. Assim, foram feitos mais estudos com o objetivo de melhorar a decomposição das amostras. Para tanto, foram avaliados outros parâmetros que influenciam na reação de piroidrólise, como o uso reagentes auxiliares de oxidação da amostra, a influência da vazão do ar e vapor de água no sistema, e a temperatura da reação de piroidrólise.

#### **4.3.2 Avaliação de auxiliares para a oxidação da amostra no processo de piroidrólise**

O uso de auxiliares para a decomposição de amostras por piroidrólise foi descrito por Warf et al. (1954), que justificou o uso dessas substâncias devido tornarem mais efetiva a liberação do analito da matriz. Embora, de forma geral, as aplicações apresentadas pelos autores tenham sido para amostras inorgânicas, no presente trabalho, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) foi utilizado com o intuito de auxiliar na decomposição da amostra de polímero. Assim, a decomposição a decomposição por piroidrólise das diferentes massas de amostra foram repetidas, na presença do auxiliar, nas proporções de 1:1 amostra/auxiliar.

Após a decomposição de diferentes massas de amostras com o uso de  $V_2O_5$ , foi observado que o aspecto físico do sistema de decomposição e das soluções absorvedoras não foram alterados. Ainda foi avaliado o uso do  $V_2O_5$  na proporção de 1:5 (amostra/auxiliar), o aspecto permaneceu o mesmo. Provavelmente, isso está relacionado ao fato da projeção da amostra estar ocorrendo em temperaturas mais baixas que o ponto de fusão do  $V_2O_5$  (690 °C). Assim, provavelmente, o auxiliar não funde antes da projeção da amostra e, conseqüentemente, não mantém a amostra no suporte durante o tempo necessário para que sejam rompidas as ligações das espécies que a constituem.

Desta forma, embora existam outros auxiliares de decomposição que podem ser avaliados, como por exemplo,  $HNO_3$   $Mg(NO_3)_2$ , optou-se por avaliar outros parâmetros que também influenciam na etapa de decomposição, conforme apresentado nos itens a seguir.

### 4.3.3 Avaliação da vazão de ar e água na decomposição da amostra

Devido às projeções da amostra, durante as decomposições relatadas anteriormente, procurou-se avaliar a influência da vazão de ar e água durante a decomposição da amostra, tendo em vista que estes parâmetros poderiam ser responsáveis pelas projeções. Dessa forma, adotou-se para as vazões de ar 0 l min<sup>-1</sup> até 1000 °C, 0,1 l min<sup>-1</sup> durante 5 min a 1000 °C e 0,2 l min<sup>-1</sup> por mais 5 min na mesma temperatura; durante toda a decomposição da amostra a vazão da água foi diminuída de 0,50 para 0,25 ml min<sup>-1</sup>. Para a avaliação destes parâmetros foi realizada a decomposição de 300 mg de amostra com e sem a presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Sob estas condições foi observado que as projeções no sistema ocorreram em menor quantidade. Isto pode ter ocorrido, devido o arraste dos fumos diminuir pela ausência de ar no sistema durante o período em que a temperatura está abaixo de 500 °C, fazendo com que os compostos voláteis permaneçam mais tempo no tubo de reação sendo hidrolisados e arrastados mais lentamente apenas pelo vapor de água. Mesmo não sendo satisfatórios estes resultados, embora ainda observados no sistema resíduos de decomposição e a presença de compostos oleosos na solução absorvedora, estes foram minimizados, e estas condições foram considerados às melhores, sendo adotadas para os estudos posteriores.

### 4.3.4 Avaliação da temperatura de decomposição da amostra

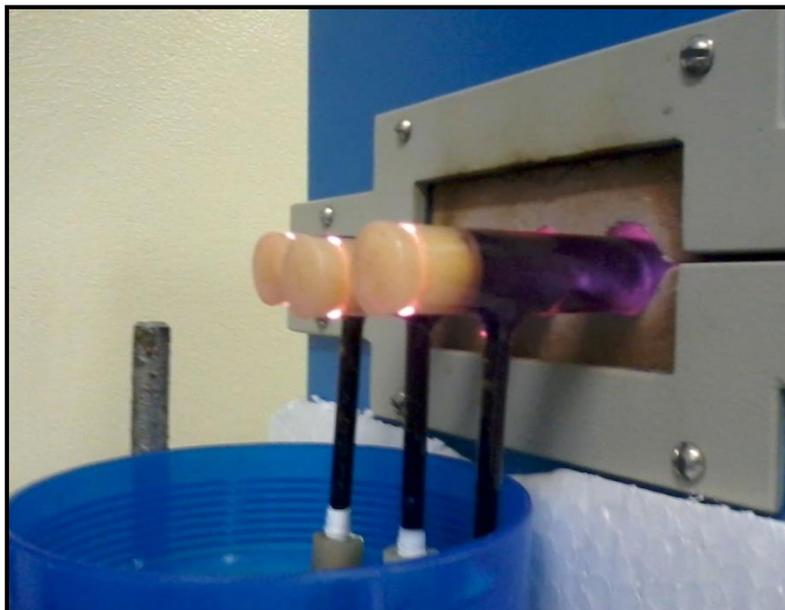
Com o intuito de solucionar a ocorrência da projeção da amostra de polímero durante as decomposições por pirolíse realizou-se a decomposição de forma mais controlada. Para tanto, foi modificada a forma de aquecimento do forno do sistema, uma vez que foi feita uma rampa de aquecimento. Na Tabela 10 são apresentadas as temperaturas de aquecimento e o tempo de permanência das mesmas. Esse estudo foi realizado com 300 mg de amostra com ou sem a presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Tabela 10** – Programa de aquecimento empregado para a decomposição de 300 mg de amostra de polímero por piroidrólise.

Temperatura °C	Tempo de permanência (min)
200	1
300	3
500	2
700	1
1000	5

Nestas condições, as decomposições foram moderadamente mais controladas, porém, ainda assim ocorreu a característica volatilização da amostra acompanhada de projeções pelo sistema (tubo de reação e condensador). No entanto, as projeções ocorreram em menor intensidade ao passo que foi se aumentando a temperatura.

Outro parâmetro que se procurou avaliar com o intuito de evitar ou minimizar a projeção da amostra foi a temperatura inicial de decomposição da mesma. Assim, realizou-se a decomposição da amostra em uma temperatura mais elevada, com vistas na carbonização imediata da amostra. Desta forma, foi aplicada como temperatura inicial 800 °C para decomposição da amostra, porém ocorreu intensa projeção da amostra, conforme pode ser observado na Figura 19.



**Figura 19** – Imagem da saída do reator, onde pode ser observada a projeção da amostra no tubo de quartzo, entre o forno e o condensador. Condições de piroidrólise: tempo de reação 10 min; massa de amostra 300 mg; com temperatura inicial de 800 °C e temperatura final de 1000 °C.

#### **4.3.5 Determinação de Br por ISE, IC e ICP-MS em amostras de polímeros após decomposição por piroidrólise**

Após a avaliação de todos os parâmetros, apresentados nos itens anteriores, optou-se por utilizar as condições que estão apresentados na Tabela 11 para a decomposição das amostras por piroidrólise. Contudo, é importante enfatizar que mesmo para estas condições não foi possível eliminar o aspecto oleoso da solução absorvedora. Todavia, para avaliar o desempenho do sistema, Br foi determinado por ISE, IC e ICP-MS, tanto na amostra como no ERM-EC680k. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos para Br na amostra de polímero de REEE.

**Tabela 11** – Parâmetros operacionais adotados no sistema de piroidrólise para a decomposição de amostras de polímeros.

Parâmetro	Condição operacional
Massa de amostra (mg)	100 a 300
Vazão de água (ml min <sup>-1</sup> )	0,25
Vazão de ar (l min <sup>-1</sup> )	0 até 1000 °C 0,1 por 5 min a 1000 °C 0,2 por 5 min a 1000 °C
Temperatura inicial (°C)	200
Temperatura de reação (°C)	1000
Auxiliar	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1:1 (amostra/auxiliar)

**Tabela 12** – Concentrações de Br obtidos por ISE, IC e ICP-MS para as amostras de polímeros de REEE, após decomposição por piroidrólise (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3).

Massa de amostra	Concentração de Br (µg g <sup>-1</sup> )		
	ISE	IC	ICP-MS
100	1118 ± 239	59,2 ± 9,5	86,2 ± 9,2
200	1056 ± 209	52,6 ± 7,5	81,2 ± 6,9
300	958 ± 195	51,2 ± 6,9	76,7 ± 6,1

Com base nos resultados apresentados na Tabela 12, pode-se perceber que a piroidrólise não se mostrou adequada para a decomposição da amostra de polímero e subsequente determinação de Br. Tendo em vista que, as concentrações encontradas para Br pelas diferentes técnicas de determinação não foram concordantes com a concentração obtida após decomposição da amostra de polímero por MIC e posterior determinação por IC ( $390 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$ ), a qual foi utilizada como um parâmetro.

Embora as concentrações obtidas por IC e ICP-MS tenham diferido significativamente entre si, as mesmas indicam que a projeção da amostra durante a decomposição por piroidrólise, de fato, está impedindo que o analito seja disponibilizado em solução para a posterior determinação. Além disso, cabe

salientar que, os resultados obtidos por ISE apresentaram uma tendência diferente dos resultados encontrados por IC e ICP-MS, o que evidencia que esta técnica foi suscetível a interferências oriundas da matriz da amostra.

Com o intuito de averiguar de uma forma adequada os resultados anteriormente mencionados, foi realizada a decomposição do ERM-EC680k por piroidrólise com e sem a presença do  $V_2O_5$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Resultados de Br obtidos por IC para o CRM EC690k após decomposição por piroidrólise (resultados expressos em média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Valor Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Auxiliar de oxidação	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concordância (%)
96,0 $\pm$ 4,0	-	38,4 $\pm$ 5,1	40 $\pm$ 6,3
	$V_2O_5$	54,8 $\pm$ 8,2	56 $\pm$ 8,5

Conforme ocorreu com a amostra de polímero, a piroidrólise também não foi adequada para a decomposição do CRM. Tendo em vista que foram obtidas baixas concordâncias (40 a 56%) entre o valor encontrado para Br e o valor certificado no CRM, quando o mesmo foi decomposto com e sem o auxiliar de decomposição. Além da falta de exatidão os resultados também não foram precisos, uma vez que os RSDs obtidos foram elevados (até 15%).

#### 4.4 Brancos analíticos e limites de detecção para Br e Cl

A determinação dos limites de detecção foi realizada considerando as aferições, a massa empregada e os fatores de diluição, quando necessários para os diferentes métodos avaliados por meio da eq. 1 (INMETRO, 2010).

$$LD = \bar{x} + t_{(n-1,1-\alpha)} \times s$$

Equação 1.

Onde:

 $\bar{x}$  – média das medidas do branco da amostra; $t$  – fator numérico oriundo da distribuição de Student, depende do nível de confiança exigido e do número de graus de liberdade (n-1), geralmente, o mesmo é igual a 3; $s$  – desvio padrão de no mínimo 7 medidas do branco da amostra.

Na Tabela 14, estão apresentados os limites de detecção para cada método utilizado, que foram obtidos pelo uso da eq. 1, onde utilizou-se um  $t$  igual a 3.

**Tabela 14** – Limites de detecção obtidos por ISE, IC e ICP-MS após a decomposição de amostras de polímeros de REEE por MIC e piroidrólise.

Preparo de amostra	Analito	Solução absorvedora	ISE ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	IC ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	ICP-MS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Piroidrólise	Br	( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100 mmol l <sup>-1</sup>	132	19,4	7,07
MIC	Br	H <sub>2</sub> O	59,3	2,40	-
		( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	118	6,90	0,109
	Cl	H <sub>2</sub> O	-	15,1	-
		( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 mmol l <sup>-1</sup>	142	60,4	-

Conforme pode ser observado na Tabela 14, os limites de detecção obtidos para Br quando empregada a MIC para a decomposição de amostras de polímeros, foram inferiores quando comparados aos obtidos quando foi aplicada a piroidrólise. Pois os brancos analitos obtidos pela piroidrólise apresentaram maior concentrações de Br que os da MIC. Os valores baixos para os brancos analíticos obtidos pela MIC estão relacionados aos materiais de elevada pureza que são

empregados neste sistema, bem como pelo eficiente procedimento de descontaminação aplicado, além disso, este método permite o uso de soluções mais diluídas, ou até mesmo água. Neste sentido, cabe ressaltar que se obtiveram limites menores quando água ultrapura foi utilizada como solução absorvedora. Quanto a solução carbonato de amônio, esta contribuiu para brancos com valores mais consideráveis, devido a pureza do reagente, que acabou contribuindo para LDs mais elevados, além disso, quando empregadas soluções nesse meio necessitou-se realizar algumas diluições para eliminar pequenas interferências.

Como era esperado os LDs obtidos para Br foram inferiores aos de Cl, cerca de dez vezes, quando aplicada a MIC para a decomposição da amostra e posterior determinação por IC. Os limites de detecção foram mais elevados para Cl quando utilizada solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup>, porque como mencionado anteriormente, esta solução interferiu na determinação do analito por IC.

#### **4.5 Determinação de Br e Cl por IC em resíduos poliméricos provenientes de diferentes tipos de REEE após decomposição por MIC**

Após as otimizações do procedimento para a decomposição de polímero por MIC e de serem feitos ajustes das condições cromatográficas (Tab. 15), Br e Cl foram determinados por IC em resíduos poliméricos provenientes de diferentes tipos de REEE (mouse, teclado, telefones móveis A e B) após a decomposição por MIC.

**Tabela 15** – Condições operacionais otimizadas para a decomposição por MIC e determinação de Br e Cl por IC.

Parâmetro	Condições operacionais
<b>MIC</b>	
Solução absorvedora	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 25 mmol l <sup>-1</sup>
Pré-tratamento da amostra	Moagem e invólucro
Iniciador de combustão	50 µl de $\text{NH}_4\text{NO}_3$
Auxiliar de combustão	50 µl de $\text{NH}_4\text{NO}_3$
Pressão de oxigênio (atm)	20
Massa de amostra (mg)	400
<b>IC</b>	
Fase estacionária	Amônio quaternário em poli(álcool vinílico)
Fase móvel - $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (mmol l <sup>-1</sup> )	3,2/1,0
Vazão da fase móvel (ml min <sup>-1</sup> )	0,7
Alça de amostragem (µl)	20
Escala de condutividade do detector (µS cm <sup>-1</sup> )	70
Pressão normal da coluna (MPa)	12-15

Na Tabela 16 são apresentados os resultados referentes à determinação de Br e Cl na fração polimérica de resíduos de mouse e teclado de computador e de diferentes telefones móveis.

**Tabela 16** – Concentração de Br e Cl nas diferentes amostras de REEE obtidos por IC após decomposição por MIC utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> como solução absorvedora (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3)

Amostra	Concentração (µg g <sup>-1</sup> )	
	Br	Cl
Mouses	1564 ± 54	545 ± 35
Teclado	234 ± 12	356 ± 19
Telefones móveis A	390 ± 23	< 60
Telefones móveis B	< 6,9	348 ± 17

Como pode ser observado na Tabela 16, a concentração de Br variou em uma ampla faixa de concentração, (234 a 1564  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) entre as diferentes amostras analisadas, exceto na amostra de telefones móveis B, onde a concentração do analito está abaixo do LD (6,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Cabe salientar, que quando as amostras de polímeros de telefones móveis A foram determinadas por ICP-MS, o valor determinado para Br nesta amostra foi de  $393 \pm 16$ , resultado concordante em 99% com a IC.

É importante mencionar que, não foi possível realizar a queima da amostra de telefones móveis B conforme havia sido otimizado (utilizando 400 mg de amostra). Isto pode ter ocorrido devido a composição inorgânica presente na amostra, que pode ter dificultado a combustão de uma massa de 400 mg. Dessa forma, para a combustão completa da amostra utilizou-se uma massa menor (200 mg), Como outra forma de avaliar a exatidão do método empregado para a determinação do analito, foi realizado ensaios de recuperação para cada uma das amostras, onde se obteve recuperações em torno de 99 a 104% para Br nas amostras de mouse, teclado e telefones A.

A concentração de Cl foi determinada nas diferentes amostras avaliadas. Entretanto, na amostra de telefones móveis A, a concentração do analito não pode ser determinada, por estar abaixo do LD do método (60,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Como mencionado anteriormente, quando utilizado  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como solução absorvedora, este interfere na determinação de Cl. Dessa forma, para eliminar esta interferência devem ser feitas diluições da amostra que, ocasionam o aumento do limite de detecção obtido para Cl por IC e, conseqüentemente, impedem a determinação deste analito em baixas concentrações por meio deste método. Contudo, quando utilizado água ultrapura como solução absorvedora, não houve interferência. Assim, o LD obtido foi 15,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e a concentração obtida para Cl na amostra de telefones móveis foi de  $56,2 \pm 6,1$ . Adicionalmente, foi realizado um ensaio de recuperação para esta amostra, onde Cl foi recuperado em torno de 97%. Os resultados encontrados estão em concordância com os dados reportados na literatura, uma vez que a água é empregada como uma eficiente solução absorvedora de Cl. (PEREIRA et al., 2008). Na amostra de mouse, a concentração de Cl obtida foi maior com relação as demais, sendo que a menor concentração obtida foi para a amostra de Telefones móveis A. Também

foi realizado ensaio de recuperação para Cl nestas amostras e a recuperações obtidas foram de 99 a 102%. A concentração deste analito em REEE pode estar relacionada à aplicação de polímeros clorados, como por exemplo, o PVC, tendo em vista a grande aplicação do mesmo em EEE.

A concentração de Br nestas amostras pode estar associada à presença de compostos bromados retardantes de chama. Assim, torna-se importante a determinação deste analito, inferindo que devido à concentração do mesmo, torna-se relevante realizar análises para a averiguação destes compostos nas amostras de REEE, principalmente na amostra de mouse, uma vez que a mesma apresentou uma elevada concentração de Br. Neste sentido, procurou-se realizar uma estimativa da concentração de algumas das substâncias comumente empregadas como retardantes de chama bromados. Para tanto, adotou-se como base o valor do peso molecular e o número de átomos de bromo de cada uma das substâncias bromadas, e os relacionou com a concentração média de Br de cada uma das amostras estudadas, onde as concentrações estimadas estão apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17** – Estimativa da concentração dos compostos bromados retardantes de chama nas diferentes amostras de REEE.

Substância retardante de chama	Peso molecular	N.º de átomos de Br	Concentração estimada das substâncias nas amostras ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		
			Mouse	Teclado	Telefones móveis A
<b>PBB</b>					
Hexabromobifenil	627,4	6	2047	310	510
Octabromobifenil	685,2	8	1677	254	418
Decabromobifenil	943,1	10	1846	280	460
<b>PBDE</b>					
Eter decabromodifenil	959,2	10	1878	285	468

Com base nas concentrações apresentadas na Tabela 17, pode-se inferir que apenas a amostra de mouse não estaria de acordo com limites da diretiva RoHS. Além disso, cabe mencionar que é importante realizar estas análises em outras amostras de REEE, pois devido a elevada faixa de concentração

encontrada de Br, isso infere que a adição de compostos bromados em EEEs pode variar muito, e pode não estar de acordo com a diretiva europeia. Além disso, como base nessa estimativa ressalta-se também a importância de se fazer uma análise de especiação, para averiguar quais compostos bromados realmente estão presentes nestas amostras.

#### **4.6 Determinação de Br e Cl por ISE em polímeros de REEE após decomposição por MIC**

Com o objetivo de avaliar a influência de soluções comumente empregadas para a absorção de halogênios ( $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) durante a determinação de Br e Cl por ISE, foram realizados alguns estudos. Assim, soluções sintéticas contendo  $5 \text{ mg l}^{-1}$  de Br foram preparadas para a subsequente determinação por ISE. Estas soluções sintéticas contendo os analitos foram preparadas em meio alcalino, contendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  em concentrações de 5 a  $25 \text{ mmol l}^{-1}$ . Essas concentrações foram selecionadas, uma vez que são semelhantes as concentrações das soluções obtidas após os procedimentos de decomposição das amostras por MIC ou piroidrólise. Para a determinação de Br e Cl nas soluções sintéticas foram preparadas curvas de calibração constituídas por padrões de 1 a  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de dos analitos, as quais foram feitas nas mesmas condições de cada solução sintética analisada, ou seja, nas diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  avaliadas.

As recuperações obtidas para Br quando estudadas as soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram de 75 a 85 %. Enquanto, as recuperações obtidas para as soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foram de 103 a 110%. Cabe salientar que, quando  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi utilizado somente foi possível calibrar o equipamento quando utilizado soluções de até  $10 \text{ mmol l}^{-1}$ , Para Cl as recuperações obtidas ficaram na faixa de 98 a 102% quando utilizada  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e de 96 a 100% para  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 5 a  $15 \text{ mmol l}^{-1}$ , entretanto, não foi possível realizar a calibração do equipamento quando utilizou-se concentrações mais elevadas desta solução, uma vez que não ocorria a estabilização do sinal do analito. Estes resultados demonstram que o carbonato de amônio é mais adequado em relação ao hidróxido de amônio, uma vez que

apresentou baixos RSDs e recuperações mais exatas. Dessa forma, foi selecionado o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  como solução absorvedora nas técnicas de preparo de amostra utilizadas.

Neste sentido, as soluções obtidas após a decomposição dos resíduos poliméricos oriundos de EEE também foram analisadas por ISE para a determinação dos analitos, com a finalidade de mostrar a eficiência da decomposição por MIC, bem como a adequabilidade dos seus digeridos a outras técnicas de determinação.

Na Tabela 18, são apresentados os resultados referentes à determinação de Br na fração polimérica de resíduos de telefones móveis e mouse.

**Tabela 18** – Concentração de Br nas diferentes amostras de REEE e ERM-EC-680k obtidos por ISE e IC após decomposição por MIC utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  25 mmol l<sup>-1</sup> como solução absorvedora (resultados expressos em média ± desvio padrão, n = 3)

Amostra	Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
	ISE	IC
ERM-EC680k	< 118	90 ± 4
Mouse	1787 ± 164	1564 ± 54
Teclado	217 ± 19	234 ± 12
Telefones móveis A	398 ± 34	390 ± 23
Telefones móveis B	< 118	< 6,9

Valor certificado para Br no ERM-EC680k: 96 ± 4

Com base nos resultados apresentados para Br na Tabela 18, pode-se observar que não houve diferença significativa entre os valores encontrados por ISE e IC (teste *t-student*, 95% de confiança). Entretanto, cabe salientar que os valores dos RSDs quando as determinações foram realizadas por ISE foram mais elevados (em torno de 9%) enquanto que para a IC foram menores que 6%. A exatidão não foi avaliada por através da determinação de Br no ERM-EC680k, devido a concentração do analito no CRM estar abaixo do LD do método.

As concentrações de Cl não foram determinadas por ISE devido interferências ocorridas durante as análises. Estas interferências podem estar

associadas a matriz das amostras, uma vez que ocorria a descalibração do equipamento quando era realizada a análises. É importante mencionar, que um dos interferentes possa ser a elevada concentração de Br nas amostras, pois conforme recomendações do fabricante para que ocorra a determinação de Cl<sup>-</sup> por ISE, a concentração de Br<sup>-</sup> deve ser inferior a 3,0 mg l<sup>-1</sup>. Entretanto, mesmo quando realizadas sucessivas diluições, com intuito de diminuir estas interferências, não obteve-se resultados satisfatórios. Neste sentido, é importante avaliar também outras possíveis interferências que podem ter prejudicado a determinação de Cl por ISE.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que a combustão iniciada por micro-ondas foi eficiente para a decomposição de polímeros provenientes de REEE para a posterior determinação de Br e Cl por IC, bem como para a determinação de Br por ISE. Com relação a MIC, cabe destacar que a mesma é rápida, permite a escolha de uma solução absorvedora adequada aos analitos, bem como o uso de soluções diluídas, o que vem ao encontro das tendências da química verde. Além disso, permite a obtenção de soluções adequadas a diferentes técnicas de determinação e a obtenção de baixos valores para os brancos analíticos, visto que se trata de um sistema fechado constituído por materiais de elevada pureza. Dentro desse contexto também cabe destacar que, tanto os resultados obtidos por ISE como os obtidos por IC, após a decomposição das amostras por MIC, apresentaram exatidão e precisão satisfatórias.

Com respeito à piroidrólise, é importante salientar que a mesma não consiste em um método adequado para o preparo de amostras de polímeros oriundos de REEE, com as condições avaliadas. Tendo em vista que não permitiu a decomposição efetiva da matriz da amostra, uma vez que foi observada a formação de fumos densos e a projeção da mesma. Adicionalmente, cabe ressaltar que os resultados encontrados por IC e ISE, após a decomposição das amostras por piroidrólise, indicam que os analitos não foram totalmente disponibilizados em solução.

O método envolvendo a determinação de Br e Cl por IC apresenta como vantagens, quando comparado ao método que envolve a determinação dos analitos por ISE, a capacidade de determinar Br e Cl sequencial, bem como o fato de apresentar menores LDs e RSDs. No entanto, a potenciometria com ISE apresenta como vantagem o baixo custo para sua aquisição e manutenção, constituindo, assim, uma alternativa para a determinação de Br em polímeros provenientes de REEE após a decomposição por MIC.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que os teores de Br e Cl variam em uma ampla faixa de concentração em polímeros provenientes de

REEE. Isso torna ainda mais relevante o controle do teor de Br e Cl, bem como o desenvolvimento de métodos que possibilite a determinação de ambos os elementos em amostras com diferentes faixas de concentração. Nesse sentido, cabe destacar que a MIC mostrou-se como um método de preparo de amostras capaz de garantir a recuperação quantitativa de ambos os analitos em uma ampla faixa de concentração.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPlast – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2011. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/perfil\\_2011.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf)>. Acessado em: 10 de nov. de 2012.

ANTES F. G.; DUARTE F. A.; PANIZ J. N. G.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARAES, R. C. L.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER V. L. Chlorine Determination in Petroleum Coke Using Pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS. **Atomic spectroscopy A**, v.29, n.5, p.157-164, 2008.

ANTES, F. G. **Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro**. 2007. 114f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, **Química Nova**, v.33, n.5, p.1130, 2010a.

ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; MESKO, M. F.; NUNES, M. A. G.; PEREIRA, V. A.; MÜLLER, E. I.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. **Talanta**, V.83, p.364-369, 2010b.

ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; SPADOA, L. C.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Fluoride Determination in Carbon Nanotubes by Ion Selective Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p.1193-1198, 2012.

ANTES, F. G.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L. G.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. **Analytical Methods**, v.3, p.288–293. 2011.

ATKIN, B. P. & SOMERFIELD, C. The determination of total sulphur in geological materials by coulometric titration. **Chemical Geology**, v.111, p.131-134, 1994.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers**. Georgia, 2004.

BALCONE-BOISSARD, H.; MICHEL, A.; VILLEMANT, V. Simultaneous determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in six geochemical reference materials using pyrohydrolysis, ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v.33, n.4, p.477-485, 2009.

BARIN, J. S.; BARTZ, F. R.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M. Microwave-Induced Combustion Coupled to Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium and Lead in Botanical Samples. **Analytical Chemistry**, v.80, p.9369–9374, 2008

BELEVI, H.; MÖNCH, H. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxidative high pressure digestion and ion chromatography. **Analysis**, v.28, p.988–994, 2000.

BIZZI, C. A.; PANIZ, J. N. G.; RODRIGUES, L. F.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke. **Microchemical Journal**, v.96. p.64–70, 2010.

BONIFACIE, M.; JENDRZEJEWSKI, N.; AGRINIER, P.; COLEMAN, M., PINEAU, F.; JAVOY, M. Pyrohydrolysis-IRMS determination of silicate chlorine stable isotope compositions. Application to oceanic crust and meteorite samples. **Chemical Geology**, v.242, p.187–201, 2007.

BOTARO, D. & TORRES, J.P.M. Difenil éteres polibromados (PBDES) – Novos poluentes, antigos desafios. **Oecologia brasiliensis**, v.11, p.167-178, 2007.

Brasil. Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2010.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material Polimérico. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1533-1542, 2008.

CALDWELL, V. E. Determination of Chloride in Glass by Pyrohydrolysis. **Analytical Chemistry**, v.38, n.9, p.1249-1250, 1966.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7.ed. São Paulo: LTC, 2008.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CORTES-PENA, M.A.; PEREZ-ARRIBAS, L.V.; LEON-GONZALEZ, M.E.; POLO-DIEZ, L.M. Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography. **Waste Management and Research**, v.20, p. 302–307, 2002.

DIMITRAKAKIS, E.; JANZ, A.; BILITEWSKI, B.; GIDARAKOS, E. Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric. **Waste Management**, v.29, p.2700–2706, 2009b.

DIMITRAKAKIS, E.; JANZ, A.; BILITEWSKI, B.; GIDARAKOS, E. Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.913–919, 2009a.

DOOLAN, K.J. A pyrohydrolytic method for determination of low fluorine concentrations in coal and minerals. **Analytica Chimica Acta**, v.202, p.61–73, 1987.

DRESSLER, V.; POZEBON, D; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M. Determination of Fluoride in Coal Using Pyrohydrolysis for Analyte Separation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.334-338, 2003.

DUARTE, F. A.; PEREIRA, J. S. F.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. Seafood digestion by microwave-induced combustion for total arsenic determination by atomic spectrometry techniques with hydride generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.24, p.224-227, 2008.

EITH, C., KOLB, M., SEUBERT, A., VIEHWEGER, H. K., **Práticas em Cromatografia de Íons**, Monografia Metrohm, Herisau, Suíça, 2ª ed. 2007, 142p.

FARZANEH, A & TROLL, G. Pyrohydrolysis for the rapid determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ion-selective electrode. **Geochemical Journal**, v.11, p.177-181, 1977.

FARZANEH, A. and TROLL, G. Pyrohydrolysis for the Rapid Determination of Chlorine Traces in Silicate and Non-silicate Minerals and Rocks. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v.292, p.293-295, 1978.

FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v.24, n.1, p.120-130, 2001.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - a brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.62, p.1051-1064, 2007.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.

FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique. **Analytical Chemistry**, v.80, p.1865-1870, 2008.

FLORES, E. M. M.; MÜLLER, E. I.; DUARTE, F. A.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Determination of Trace Elements in Fluoropolymers after Microwave-Induced Combustion. **Analytical Chemistry**, v.85, p.374-380, 2013.

FLORES, Éder L. M.; FLORES, E. M. M.; ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L. Piroidrólise. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p.169-2183.

FUNG, Y.S. & DAO, K.L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.334, p.51-56, 1996.

FUNG, Y.S. & DAO, K.L. Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development. **Analytica Chimica Acta**, v.315, p.347-355, 1995.

GALLO, J. B & AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.8, p.23-38, 1998.

HALL, G. E. M.; MacLAURIN, A. I.; VAIVE, J. The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulphur using pyrohydrolysis and ion chromatography. **Journal of Geochemical Exploration**, v.26, p. 177-186, 1986.

HOEHNE, L.; BARTZ, F. R.; BIZZI, C. A.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of Cd in Blood by Microwave-Induced Combustion Coupled to Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n.6, p.978-984, 2010.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8\\_03.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_03.pdf)>. Acesso: 12 dezembro de 2013.

JEYAKUMAR, S; RAUT, V. V.; RAMAKUMAR, K. L. Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis. **Talanta** v.76, p.1246–1251, 2008.

KEMMLEIN, S.; HERZKE, D.; LAW, R. J. Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH — Regulation and determination in materials. **Journal of Chromatography A**, v.1216 p.320-333, 2009.

KNAPP, G.; MAICHIN, B.; FECHER, P.; HASSE, S.; SCHRAMMEL, P. Iodine determination in biological materials - options for sample preparation and final determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.362, p.508-513, 1998.

KNAPP, G.; Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, **Mikrochimica Acta**, v. 2, p. 445-455, 1991.

KRENGEL-ROTHENSEE, K.; RICHTER, U.; HEITLAND, P. Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.699-702, 1999.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p.1-12.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; DUBOIS, Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v. 63, p.100-125, 2009.

MAGALHÃES, C. E. C.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposição de materiais orgânicos por combustão. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª Ed. rev., Piracicaba: CENA/USP, 2010. p.184-251.

MAHAJAN, M. A. M.; PRASAD, V. R.; MHATRE, H. R.; SAWANT, R. M.; RASTOGI, R. K.; RIZVI, G. H.; CHAUDHURI, N. K. Modified pyrohydrolysis apparatus for the separation of fluorine and chlorine trace impurities from nuclear fuel samples for quality control analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.148, n.1, p.93-100, 1991.

MARKS, M. A. W.; WENZEL, T.; WHITEHOUSE, M. J.; LOOSE, M.; ZACK, T.; BARTH, M.; WORGARD, L.; KRASZ, V.; EBY, G. N.; STOSNACH, H.; MARKL, G. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach. **Chemical Geology**, v.291, p.241–255, 2012.

MARTINEZ-TARAZONA, R. & CARDIN, J.M. The indirect determination of chlorine in coal by atomic absorption spectrophotometry. **Fuel** v.65, p.1705–1708, 1986.

McKINLEY, G. J.; WENDT, H. F. Determination of boron in refractory borides by pyrohydrolysis. **Analytical Chemistry**, v.37, n.7, p.947-950, 1965.

MELLO, P. A., PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v,24, p.911–916, 2009.

MELLO, P. A.; GIESBRECHT, C. K.; ALENCAR, M. S.; MOREIRA, E. M.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v.41, p.1623–1632, 2008.

MELLO, P. A.; RODRIGUES, L. F.; NUNES, M. A. G.; MATTOS, J. C.; MÜLLER, E. I.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of Metal Impurities in Carbon Nanotubes by Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 6, p.1040-1049, 2011.

MESKO, M. F. **Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MESKO, M. F. **Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas**. 2008. 156f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MESKO, M. F.; HARTWIG, C. A.; BIZZI, C. A.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M. Sample preparation strategies for bioinorganic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.307, p.123– 136, 2011.

MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, p. 1125-1131, 2010.

MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. **Anal Bioanal Chem.**, v.398, p.1125–1131, 2010.

MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 183-88, 2006.

MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; PANIZ, N. G.; FLORES, E. M. M. Microwave-Assisted Procedure for Salinity Evaluation of Heavy Crude Oil Emulsions. **Energy Fuels**, v.24, p.2227–2232, 2010a.

MORAES, D. P.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PANIZ, J. N.G., DRESSLER, V. L. KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition. **Spectrochimica Acta Part B**, v.62, p.1065–1071, 2007.

MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; MESKO, M. F.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; KNAPP, G. Knapp FLORES, E. M. M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. **Anal Bioanal Chem.**, v.97, p.563–570, 2010b.

MORGAN, L. The determination of boron by a pyrohydrolysis technique. **Analyst**, v.69, 621-623, 1964.

MÜLLER, A. L. H.; BIZZI, C. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; MÜLLER, E. I. Bromine and Chlorine Determination in Cigarette Tobacco using Microwave-Induced Combustion and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, n.9, 1649-1655, 2011.

MÜLLER, A. L. H.; MÜLLER, C. C.; ANTES, F. G.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; MÜLLER, E. I. Determination of Bromide, Chloride, and Fluoride in Cigarette Tobacco by Ion Chromatography after Microwave-Induced Combustion. **Analytical Letters**, v.45, n.9, p.1004-1015, 2012c.

MÜLLER, A. L. H.; PICOLOTO, R. S.; MELLO, P. A.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. **Spectrochimica Acta Part A**, v.89, p.82– 87, 2012b.

MÜLLER, A. L.; MELLO, P. A.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.27, p.1889–1894. 2012a.

NADKARNI, R.A & POND, D.M. Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale. **Analytica Chimica Acta**, v.146, p.261–266, 1983.

NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R.; Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma

atomic emission and mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 1243-1246, 1997.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Review: Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.465-495, 2006.

OLIVEIRA, R. S. & AFONSO, J.C. Elemento químico: Bromo. **Química Nova na Escola**, v.35, n.1, p.66-67, 2013.

PARLAMENTO EUROPEU. **Diretiva 2002/95/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Janeiro de 2003: Relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e Eletrônicos (RoHS), In: **Jornal Oficial da União Européia** de 13 de fev. de 2003.

PARLAMENTO EUROPEU. **Diretiva 2002/95/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Janeiro de 2003: Relativa aos resíduos dos equipamentos elétricos e eletrônicos (WEEE), In: **Jornal Oficial da União Européia** de 13 de fev. de 2003.

PENG, B.; WU, W.; LAI, J.; XIAO, H.; LI, P. Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. **Fuel**, v.94, p.629-631, 2012.

PEREIRA, J. S. F.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; KNORR, C. L.; MORTARI, S. R.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.25, p.1268–1274, 2010b.

PEREIRA, J. S. F.; KNORR, C. L.; PEREIRA, L. S. F.; MORAES, D. P.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.26, p.1849-1857, 2011b.

PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; KNAPP, G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination. **Energy Fuels**, n.23, p.6015–6019, 2009.

PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G. FLORES, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-

heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v.64, p.554-558, 2009a.

PEREIRA, J. S. F.; MOREIRA, C. M.; ALBERS, C. N.; JACOBSEN, O. S.; FLORES, E. M. M.; Determination of total organic halogen (TOX) in humic acids after microwave-induced combustion. **Chemosphere**, v.83, p.281–286, 2011a.

PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion. **Journal of Chromatography A**, v.1213, p.249-252, 2008.

PEREIRA, J. S.F.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G., DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v.96, p.4–11, 2010.

PICOLOTO, R. S.; WITSCHKE, H.; KNAPP, G.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Mercury determination in soil by CVG-ICP-MS after volatilization using microwave-induced combustion. **Analytical Methods**, v.4, p.630-636, 2012.

PICOLOTO, R. S.; WITSCHKE, H.; KNAPP, G.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.. Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, (*Inpress*)

POTTER, T.L. Determination of total organic chlorine in solid waste, **Analytical Chemistry**, v.56 p.2958–2987, 1984.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.1101–1105, 1998.

RAE, J. E. & MALIK, S. A. The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition. **Chemosphere**, v.33, n.11, p.2121-2128, 1996.

- RHAMNER, R. M. & DE'AETH, L. A. Determination of boron in silicon-bearing alloys, steel, and other alloys by pyrohydrolysis and inductively-coupled argon-plasma spectroscopy. **Talanta**, v.27, p.535-536, 1979.
- RICE, T. D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement. **Talanta**, v.35 n.3, p.173-178, 1988.
- SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; CADORE, S. Determination of Cd, Cr, Hg and Pb in plastics from waste electrical and electronic equipment by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision–reaction interface technology. **Journal of Hazardous Materials**, v.190, p.833-839, 2011.
- SARON, C. & FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v.29, n.1, p.124-128, 2006.
- SCHNETGER, B.; MURAMATSU, Y; YOSHIDA, S. Iodine (and other halogens) in twenty six geological reference materials by ICP-MS and Ion Chromatography. **The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v.22, n.2, p.181-186, 1998.
- SCHRAMMEL, P.; HASSE, S.; Iodine determination in biological-materials by ICP-MS, **Mikrochimica Acta**, v. 116, p. 205-209, 1994.
- SOUZA, G.B.; CARRILHO, E.N.V.M; OLIVEIRA, C.V.; NOGUEIRA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p.2195–2201, 2002.
- SREDOVICA, I & RAJAKOVIC, Lj. Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p.445–451, 2010.
- TAFLIK, T.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. L. M.; ANTES, F. G., PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; .DRESSLER, V. L. Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, n.3, p.488-495, 2012.
- VARGA, I. Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry. **Microchemical Journal**, v.85, p. 127-131, 2007.
- WANG, Q.; MAKISHIMA, A.; NAKAMURA, E. Determination of fluorine and chlorine by pyrohydrolysis and ion chromatography: comparison with alkaline

fusion digestion and ion chromatography. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v.34, n.2, p.175-183, 2010.

WARF, J. C.; CLINE, W. D.; TEVEBAUGH, R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. **Analytical Chemistry**, v.26, 342-346, 1954.

WATANABE, N. & ITO, H. Analysis of waste for combustion: the case of Osaka City, Japan. **Resources, Conservation and Recycling**, v.20,p.57–69, 1997.

WATANABE, N.; TANIKAWA, N.; OIKAWA, T.; INOUE, S.; FUKUYAMA, J. Improved quartz furnace method for chlorine and sulfur determination in municipal solid waste, **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v.5, p.69–76, 2003.

WHITEHEAD, D; THOMAS, J.E. Use of a nebullzer in pyrohydrolytic decomposition of silicate materials for determination of fluorine and chlorine. **Analytical Chemistry**,. v.57, p.2421-2423, 1985.

WU, D.; DENG, H.; WANG, W.; XIAO, H. Catalytic spectrophotometric determination of iodine in coal by pyrohydrolysis decomposition. **Analytica Chimica Acta**, v.601, p.183–188, 2007.

YOSHIMORI, T.; MIWA, T; TAKEUCHI, T. Rapid determination of boron in iron and steel by pyrohydrolysis and constant-current coulometry. **Talanta**, v.11, p.993-1001, 1964.

## **Anexos**

**Anexo 1 - Categorias dos equipamentos elétricos e eletrônicos segundo diretiva 2002/96/CE (WEEE) (2003).**

<b>Classe</b>	<b>Descrição</b>	<b>Produtos</b>
1	Grandes eletrodomésticos	Máquinas de lavar e secar roupa, máquinas de lavar louça, fogões, fornos elétricos, placas de fogão elétricas, micro-ondas, ar condicionado.
2	Pequenos eletrodomésticos	Aspiradores, torradeiras, fritadeiras, moinhos, máquinas de café, secadores de cabelo, escovas de dente elétricas, máquinas de barbear, balanças.
3	Equipamentos informáticos e de telecomunicações	Computadores, notebooks, teclado, mouse, tela, máquinas de escrever elétricas e eletrônicas, calculadoras de bolso e de secretária, telecopiadoras, telefones; postos telefônicos públicos, telefones sem fios, telefones celulares.
4	Equipamentos de consumo	Rádios, televisores, câmaras de vídeo, gravadores de vídeo, instrumentos musicais.
5	Equipamentos de iluminação	Lâmpadas fluorescentes, com exceção dos aparelhos de iluminação doméstica.

<b>Classe</b>	<b>Descrição</b>	<b>Produtos</b>
6	Ferramentas elétricas e eletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas de grandes dimensões)	Serras; máquinas de costura; equipamento para torneiar, fresar, lixar, triturar, serrar, cortar, tosar, brocar, fazer furos, puncionar, dobrar, encurvar, ou para processos similares de tratamento de madeira, metal e outros materiais, ferramentas para rebitar, pregar ou aparafusar ou remover rebites, pregos ou parafusos, ou para usos semelhantes, ferramentas para soldar ou usos semelhantes.
7	Brinquedos e equipamento de desporto e lazer	Pistas de carros de corrida, console de vídeo game, computadores para ciclismo, mergulho, corrida, remo, caça-níqueis, etc.
8	Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infectados)	Equipamentos de radioterapia, de cardiologia, diálise, ventiladores pulmonares, equipamentos de medicina nuclear.
9	Instrumentos de monitoramento e controle	Detectores de fumaça, termostatos, aparelhos de medição, pesagem ou regulação para uso doméstico ou como equipamento laboratoriais.
10	Distribuidores automáticos	Distribuidores automáticos de bebidas quentes, distribuidores automáticos de garrafas ou latas quentes ou frias, distribuidores automáticos de produtos sólidos, distribuidores automáticos de dinheiro.