

SISTEMA DE PIRODRÓLISE ASSOCIADO À DETECÇÃO POR ELETRODO ÍON SELETIVO: UM NOVO MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE BROMO EM POLÍMERO

NATANAEL R. X. PIRES¹, VANIZE CALDEIRA DA COSTA², THAIS MAZZETTI²
ALINE L. HERMES MÜLLER³, MÁRCIA FOSTER MESKO²

¹Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas –

²Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas –

³Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria.

natanael.pires@yahoo.com.br, marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), associado às constantes inovações e à diversidade de produtos existentes, faz com que esses bens tornem-se prematuramente obsoletos. Dessa forma, há uma crescente geração de resíduos eletrônicos que, por vezes, são descartados de forma inadequada, e conseqüentemente podem provocar problemas ambientais, visto que muitos desses produtos podem apresentar substâncias tóxicas contidas em seus componentes (DIMITRAKAKIS et al., 2009).

Neste sentido, a União Européia (EU) limitou o uso de certas substâncias perigosas em EEE, através da diretiva 2002/95/EC – RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*). Dentre estas substâncias estão o cádmio, o chumbo, o cromo hexavalente, o mercúrio, os 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, não há nenhuma legislação relacionada ao controle de substâncias tóxicas em EEE no Brasil.

De maneira geral, quando se objetiva a quantificação de compostos bromados, a etapa de decomposição das amostras é considerada crítica, em função da necessidade de preservar a informação da espécie presente na amostra. Técnicas cromatográficas associadas a métodos preparos de amostra adequados têm sido empregadas na determinação de elementos em matrizes poliméricas, embora apresentem algumas desvantagens como, por exemplo, o elevado tempo de análise e alto risco de degradação dos compostos a serem detectados. Dessa forma, diante dessas dificuldades, é importante realizar a determinação da concentração total de bromo em materiais poliméricos previamente a análise de especiação, indicando a presença ou não de Br nestas matrizes e a necessidade de estudos subseqüentes para investigação das respectivas espécies. (KEMMLEIN et al., 2009)

É importante ressaltar que para a determinação eficaz de Br em materiais poliméricos, procedimentos analíticos baseados em técnicas espectrométricas e cromatográficas têm sido relatados na literatura (DIMITRAKAKIS et al., 2009; MORAES et al., 2010). Há também como alternativa o uso da potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) que apresenta como vantagens, a baixa possibilidade de contaminações, tempo reduzido de resposta, baixo custo, além de não ser afetado pela cor ou turbidez (HARRIS, 2005). Porém, essa técnica não é livre de interferências, visto que nas determinações de Br⁻, os ânions I⁻, CN⁻ e Cl⁻ podem promover interferências (HANNA, 2012).

De forma geral, as determinações usuais de Br exigem que o mesmo esteja em solução, sendo necessária uma etapa de preparo de amostras para posterior determinação do elemento. Desta forma, essa etapa, pode ser considerada um passo crítico dentro da seqüência analítica, visto que, geralmente, se trata da

etapa mais demorada, de maior custo, e mais sujeita a erros, os quais podem limitar a exatidão que pode ser alcançada na análise (KRUG; NÓBREGA, 2010).

Técnicas como a Piroidrólise e a Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC) têm sido aplicadas de forma eficaz no preparo de amostras de difícil decomposição para subsequente determinação de halogênios como relatado por ANTES et al. (2010) e MORAES et al. (2010). Comparada com a MIC, a piroidrólise apresenta como principal vantagem o baixo custo do sistema e a possibilidade de poder ser construído no laboratório. Neste sistema a amostra é decomposta a elevadas temperaturas em presença de vapor d'água, onde os elementos liberados são hidrolisados e coletados em uma solução adequada para posterior determinação (FLORES et al., 2010).

Todavia, o sistema de piroidrólise não foi utilizado até o presente momento para decomposição de polímeros e, quando associado à detecção por ISE, pode ser uma alternativa viável e de baixo custo para a determinação de Br nestas amostras. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade da piroidrólise para a decomposição de componentes eletrônicos poliméricos, para subsequente determinação de Br por ISE.

2. METODOLOGIA

Componentes poliméricos de telefones móveis foram separados, lavados, secos, e moídos em moinho criogênico.

Inicialmente foi realizada a decomposição da amostra por MIC, e determinada a concentração de Br por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e cromatografia de íons (IC). Para tanto, cerca de 150 mg de amostra foi envolvida em invólucros de polietileno, e colocadas em um suporte de quartzo sobre um disco de papel filtro, umedecido com 50 μ l de solução de NH_4NO_3 6,0 mol l^{-1} (iniciador de combustão). O suporte contendo a amostra foi colocado no interior de um frasco de decomposição, contendo 6,0 ml de solução absorvedora (NH_4OH 100 mmol l^{-1}), o qual foi pressurizado com 25 bar de O_2 . A decomposição das amostras foi realizada em um forno de micro-ondas Multiwave 3000[®] (Anton Paar, Áustria), equipado com oito frascos de quartzo (80 ml, 80 bar e 280 °C), sendo necessários 5 min de irradiação com micro-ondas (1400 W) para a decomposição da amostra. Para avaliar a exatidão do método, o material de referência certificado (CRM) ERM-EC680k de polietileno de baixa densidade (LDPE) foi submetido às mesmas condições da amostra. As soluções resultantes foram analisadas por ICP-MS (modelo Elan DCR II, PerkinElmer SCIEX, Canadá) e por IC (Professional IC 850, Metrohm, Suíça).

Posteriormente a amostra foi decomposta em um sistema de piroidrólise, o qual conta com um forno elétrico (temperatura máx. 1200 °C), em cujo interior são dispostos três reatores de quartzo, onde são colocados os suportes para as amostras. Com auxílio de uma bomba peristáltica, água ultrapura é transferida para os reatores, ao mesmo tempo em que é inserido ar através de um compressor de ar controlado por um fluxômetro. Os vapores gerados pelo sistema são condensados em um condensador e coletados por frascos contendo solução adequada para a absorção do analito. Neste sistema, as amostras foram pesadas em um suporte de cerâmica (200 mg), sendo adicionadas, quando necessário, auxiliar de decomposição (pentóxido de vanádio, V_2O_5) na proporção de 1:1 amostra/auxiliar. Os parâmetros empregados para a decomposição da amostra foram: 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l^{-1} como solução absorvedora do analito, 10 min a temperatura de 1000 °C, vazão de 0,5 ml min^{-1} de água, 0,1 e 0,2 l min^{-1} de ar por 5 e 10 min, respectivamente. Após a decomposição, Br foi determinado nas

soluções resultantes utilizando um potenciômetro digital (modelo HI 3221 pH/ORP/ISE Meter, Hanna, EUA), equipado com eletrodo combinado íon seletivo para brometo (modelo HI 4102, Hanna).

Cabe ressaltar que foi necessário o alguns estudos para a determinação de Br por ISE, onde avaliou-se a resposta do eletrodo nas condições em que estavam as amostras. Assim, estabeleceram-se as melhores condições quanto à faixa de concentração da amostra, solução absorvedora, diluições da amostra, calibração do equipamento por curva externa e por curva de adição de analito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista que o sistema de decomposição de amostras proposto foi construído no laboratório e que não existem estudos com relação à capacidade de decomposição de polímeros com este sistema. Inicialmente, foi realizado um estudo para a decomposição das amostras por MIC, para que os resultados obtidos por este sistema fossem utilizados como parâmetros para otimização do sistema proposto. Assim, os resultados obtidos para a determinação de Br por ICP-MS, IC no polímero estudado e no CRM, após decomposição por MIC estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de Br ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtida para a amostra de polímero e CRM após decomposição por MIC e piroidrólise e determinação por ICP-MS, IC e ISE, $n = 3$.

Amostra	MIC		Piroidrólise
	ICP-MS	IC	ISE
Polímero	$393 \pm 16,3$	$403 \pm 28,4$	$422 \pm 33,1$
ERM-EC680k	$95,0 \pm 2,10$	$101 \pm 4,50$	-

Valor certificado para Br no ERM-EC680k = 96 ± 4 .

Através da Tabela 1, observa-se que a MIC foi apropriada para decompor o polímero, utilizando $\text{NH}_4\text{OH } 100 \text{ mmol l}^{-1}$ para a absorção de Br. Este procedimento mostrou-se adequado às técnicas de determinação utilizadas, o que foi comprovado pelas concordâncias obtidas (ICP-MS: 99%; IC: 105%) com o valor certificado para Br no CRM. Cabe ressaltar, que os valores de Br obtidos nas amostras, por ICP-MS e IC, não apresentaram diferença significativa entre si (teste *t-student*, 95% de confiança). Assim, os resultados obtidos para Br no polímero foram utilizados como referência para realizar o estudo da decomposição da amostra por piroidrólise e determinação por ISE.

Para o estudo da viabilidade da decomposição do polímero no sistema proposto, inicialmente otimizou-se alguns parâmetros como massa de amostra, tempo de reação, temperatura, vazão de água e ar, e solução absorvedora apropriada para absorver o analito. Durante o estudo para estabelecer estas condições observou-se que alguns componentes da matriz da amostra estavam interferindo nas determinações de Br por ISE. Desta forma, após diversos estudos, foi estabelecido que a melhor precisão e exatidão para a determinação de Br foi obtida quando 200 mg de amostra foi decomposta com o auxílio do V_2O_5 e quando os digeridos foram diluídos em até 4 vezes para a determinação de Br por ISE usando a calibração por adição de analito. Com o uso desses parâmetros para o método proposto foi possível obter concordância acima de 94% com os resultados para Br obtidos por MIC/ICP-MS e MIC/IC.

Desta forma, como pode ser observado na Tabela 1, o resultado para a determinação de Br no polímero usando o método proposto não apresentou

diferença significativa com os métodos de referência utilizados (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%, $p < 0,05$). A concentração de Br no polímero foi de $422 \pm 33,1 \mu\text{g g}^{-1}$ e o limite de detecção para Br no método proposto é da ordem de $6,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

4. CONCLUSÕES

O emprego da piroidrólise associada à determinação por ISE mostrou-se um método adequado para a determinação de Br em amostras de polímeros de EEE. Com o método proposto foi possível decompor três amostras simultaneamente em menos de 20 min, o que é uma grande vantagem para a possibilidade da implementação na análise de rotina na indústria. Além disso, trata-se de um método fácil de ser executado, exigindo instrumentação simples e de baixo custo.

Quando comparado ao método utilizado como referência, o método proposto não apresentou diferença significativa com os resultados obtidos para Br, evidenciando sua adequabilidade. Contudo, ainda estão sendo feitos outros estudos para a validação do método proposto.

Cabe salientar que a determinação de Br em polímeros pode enfatizar a necessidade de controle da adição de compostos bromados em polímeros como é preconizado na União Européia através da diretiva 2002/95/EC (RoHS).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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**, São Paulo, v.33, n.5, p.1130, 2010.
- DIMITRAKAKIS, E.; JANZ, A.; BILITEWSKI, B.; GIDARAKOS, E. Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric. **Waste Management**, Oxford, v.29, p.2700–2706, 2009.
- FLORES, E. 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.
- 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**, Washington, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.
- HANNA INSTRUMENTS. **Manual HI 4002, HI 4102**. Hanna Brazil. 2012.
- HARRIS, D.C. Eletrodos e Potenciometria. In: HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2005. Cap. 15, p.303-336.
- 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**, Amsterdam, v.1216 p.320-333, 2009.
- 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**. Piracicaba: 1ª Ed. rev., CENA/USP, 2010. Cap. 1, p.1-12.
- MORAES, D.P.; PEREIRA, J.S.F.; DIEHL, L.O.; MESKO, M.F.; DRESSLER, V.L.; PANIZ, J.N.G.; KNAPP, G.; FLORES, E.M.M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v.397, p.363-370. 2010.
- 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.