



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ABINOAN DA SILVA RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE DIGESTÃO ÁCIDA EM AMOSTRAS DE  
RESINA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) PARA DETERMINAÇÃO  
ELEMENTAR POR ICP OES**

Recife

2020

ABINOAN DA SILVA RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE DIGESTÃO ÁCIDA EM AMOSTRAS DE  
RESINA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) PARA DETERMINAÇÃO  
ELEMENTAR POR ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química analítica

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Silveira Paim

**Coorientador:** Prof. Dr. José Licarion Pinto Segundo Neto

Recife

2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

- R696a     Rodrigues, Abinoan da Silva  
            Avaliação de metodologia de digestão ácida em amostras de  
            resina de poli (tereftalato de etileno) para determinação elementar  
            por ICP OES / Abinoan da Silva Rodrigues. – 2020.  
            114 f.: il. fig., tab.
- Orientadora: Ana Paula Silveira Paim  
            Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de  
            Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2019.  
            Inclui referências e apêndices.
1. Digestão ácida. 2. PET. 3. Contaminantes. 4. Resina. I.  
            Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-110

# **ABINOAN DA SILVA RODRIGUES**

## **AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE DIGESTÃO ÁCIDA EM AMOSTRAS DE RESINA DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) PARA DETERMINAÇÃO ELEMENTAR POR ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 28/02/2020

### **BANCA EXAMINADORA**

---

**Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

---

**Profa. Maria Fernanda Pimentel Avelar**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Engenharia Química

---

**Profa. Maria José de Filgueiras Gomes**

Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Departamento de Química

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e por me sustentar em todos os momentos, sobretudo em meio às dificuldades.

A toda minha família, em especial a minha mãe, Lourdes Rodrigues, e irmã Adna Rodrigues, pelo apoio e incentivo incondicionais.

Aos orientadores prof<sup>a</sup> Dra. Ana Paula S. Paim e Prof Dr. José Licarion Pinto S. Neto, pela orientação, paciência e disponibilidade durante o curso de todo projeto.

Aos amigos Flávio Montenegro, Barbara Emanuelle, Sidney Gustavo e Tatiane Priscila pelo companheirismo, apoio e troca de experiências durante a vivência do mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA), em especial, Suennia Senna, Bianca Costa, Emanuele França, Jael Fernandes, Felipe Cunha, Mário Confessor e Fernando Souza pelo acolhimento e amizade, tornando o ambiente de trabalho leve e agradável.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Central Analítica da UFPE (DQF), e ao Centro de Apoio à Pesquisa da UFRPE (CENAPESQ) pelo suporte instrumental fornecido.

Ao Conselho de Desenvolvimento e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa e à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE, APQ-05571.06/15) pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um polímero termoplástico de ampla aplicação industrial, ocupando espaço significativo no mercado de embalagens; sobretudo para bebidas carbonatadas. No entanto, a utilização de aditivos potencialmente tóxicos durante a síntese, ou mesmo o controle de elementos que influenciam diretamente as propriedades físicas – como condutividade elétrica e velocidade de degradação – deste material tem despertado a relevância da determinação elementar de metais e ametais nesta matriz. Desta forma, o presente trabalho propõe uma metodologia de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para abertura da amostra de PET a partir de uma mistura diluída dos ácidos nítrico e sulfúrico, para posterior quantificação de B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn por ICP OES. A avaliação da melhor condição para digestão foi realizada através da metodologia de superfície de resposta, usando um planejamento composto central  $2^4$  com coordenadas polares. Esta ferramenta matemática permitiu avaliar os componentes da mistura de ácidos conjuntamente com outras variáveis de processo (temperatura e tempo). A melhor condição de análise foi estabelecida pela utilização de cerca de 100 mg do *chip* de PET e uma mistura digestora composta por 40% de água e 60% da mistura dos ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sendo 54% de  $\text{HNO}_3$  e 6% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), durante 40 minutos a 220 °C. Devido à complexidade da matriz observou-se a distribuição heterogênea dos analitos em cada uma das 11 (onze) resinas de PET analisadas, tendo sido determinadas as seguintes faixas de concentração, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ : Ba (<LD – 0,60), Ca (<LD – 45,4), Cd (<LD – 0,31), Co (<LD – 85,6), Mg (<LD – 16,4), Na (<LD – 28,8), P (<LD – 34,1), Pb (<LD – 5,54) e Zn (<LD – 6,01). Em contrapartida, as concentrações de B apresentaram-se < LD em todas as resinas analisadas.

Palavras-chave: PET. Digestão ácida. Contaminantes. Resina. Planejamento de experimentos. Coordenadas polares.

## ABSTRACT

Poly (ethylene terephthalate) (PET) is a thermoplastic polymer with wide industrial application, taking significant space in the packaging market; especially for carbonated drinks. However, the use of potentially toxic additives during the synthesis, or even the control of elements that directly influence the physical properties – such as electrical conductivity, degradation speed – of this material has aroused the relevance of the elemental determination of metals and ametals in this matrix. Aiming to make it possible, the present work proposes an acid digestion methodology assisted by microwave radiation to open the PET sample, using a diluted mixture of nitric and sulfuric acids, to quantify B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb and Zn by ICP OES. The evaluation of the best condition for digestion was performed using the response surface methodology, through the evaluation of a  $2^4$  central composite design using polar coordinates. This mathematical tool allowed to evaluate the components of the acid mixture jointly with other process variables (temperature and time). The best analysis condition was established by using about 100 mg of the PET *chip*, that was left with a digestion mixture composed of 40% water and 60% of the mixture of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acids (54% of  $\text{HNO}_3$  and 6% of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), during 40 minutes at 220 °C. Due to the complexity of the matrix, the heterogeneous distribution of the analytes was observed in each of the 11 (eleven) PET resins analyzed, presenting the following concentration ranges, in  $\mu\text{g g}^{-1}$ : Ba (<LD – 0.60), Ca (<LD – 45.4), Cd (<LD – 0.31), Co (<LD – 85.6), Mg (<LD – 16.4), Na (<LD – 28.8), P (<LD – 34.1), Pb (<LD – 5.54) e Zn (<LD – 6.01). In contrast, B concentrations were < LOD in all analyzed resins.

Keywords: PET. Acid digestion. Contaminants. Resin. Design of experiments. Polar coordinates.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1–</b>	Representação de unidades monoméricas que constituem homopolímeros e copolímeros.....	21
<b>Figura 2–</b>	Como resultado da polimerização do 1,3 butadieno, foram obtidos os isômeros cis e trans polibutadieno; que apresentam propriedades físicas e químicas distintas.....	21
<b>Figura 3–</b>	Representação macromolecular de cadeias poliméricas sem ramificações (linear), ramificada, com ligações cruzadas e em rede.....	23
<b>Figura 4–</b>	Relação entre temperatura e expansão de volume para polímeros amorfos e semicristalinos, com destaque para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de transição cristalina ( $T_m$ ). .....	24
<b>Figura 5–</b>	Reação de esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol. ....	28
<b>Figura 6–</b>	Reação de transesterificação do dimetil tereftalato com o etileno glicol. ....	29
<b>Figura 7–</b>	PET pré-forma para confecção de embalagens. ....	30
<b>Figura 8–</b>	Representação do reciclo do $\text{HNO}_3$ na presença de $\text{O}_2$ , que acontece durante o processo de oxidação da matéria orgânica $(\text{CH}_2)_n$ em um frasco fechado. Apenas as espécies diretamente envolvidas neste processo foram ilustradas. ....	41
<b>Figura 9–</b>	(a) O espaço experimental descrito para um sistema de três fatores independentes abrange todos os pontos dentro do cubo. (b) Por sua vez, o espaço experimental que descreve uma mistura de três componentes é restrito pelos pontos que pertencem ao triângulo .....	44
<b>Figura 10–</b>	Planejamento de mistura-processo para uma mistura de composição ternária e uma variável de processo.....	45
<b>Figura 11–</b>	Planejamento de mistura-processo para um sistema composto por uma mistura ternária (avaliada pelo planejamento simplex centroide) e duas variáveis de processo (avaliados pelo	



	planejamento fatorial $2^2$ ). (a) O planejamento de misturas foi incluído em cada ponto do planejamento fatorial. (b) Em cada composição da mistura foi incluído o planejamento $2^2$ . ....	46
<b>Figura 12–</b>	Representação, em coordenadas esféricas, de uma esfera de raio $\rho$ no espaço tridimensional. A região experimental selecionada permite que, ao serem decodificadas, sejam obtidas proporções dos solventes com sentido físico. ....	48
<b>Figura 13–</b>	Representação em coordenadas polares de um círculo de raio $r$ no plano $xy$ . A região experimental selecionada permite que, ao serem decodificadas, sejam obtidas proporções dos solventes com sentido físico. ....	49
<b>Figura 14–</b>	<i>Chips</i> de PET.....	56
<b>Figura 15–</b>	<i>Chips</i> de PET fornecidos para a execução do trabalho.....	65
<b>Figura 16–</b>	Comparação entre digeridos finais de PET: (a) Replicatas da resina G submetida às condições do Teste 4; à esquerda observa-se um produto de degradação incompleta da matriz, enquanto à direita observa-se um digerido límpido como resultado da degradação visual do chip de PET. (b) Replicatas da resina D submetida às condições do Teste 4, após decantação dos resíduos. ....	73
<b>Figura 17–</b>	Representação da composição de uma mistura digestora ternária em coordenadas polares, evidenciando a relação entre os níveis +1 e -1 dos fatores $r$ e $\theta$ .....	76
<b>Figura 18–</b>	Gráfico de resíduos para o ajuste do modelo para carbono remanescente ( $MC_R$ ). ....	80
<b>Figura 19–</b>	Superfície de resposta para carbono remanescente ( $MC_R$ ).....	81
<b>Figura 20–</b>	Gráfico de resíduos para o ajuste do modelo para acidez residual.. ....	83
<b>Figura 21–</b>	Superfície de resposta para acidez residual. ....	83
<b>Figura 22–</b>	Superfície para a interação entre $r$ e $\theta$ na resposta $MC_R$ .....	103
<b>Figura 23–</b>	Superfície para a interação entre $r$ e $\theta$ na resposta $MCR$ .....	103
<b>Figura 24–</b>	Superfície para a interação entre $r$ e $\theta$ na resposta $MC_R$ .....	104

<b>Figura 25–</b>	Superfície para a interação do tempo e massa para a resposta $MC_R$ .....	104
<b>Figura 26–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Bário .....	106
<b>Figura 27–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Boro .....	107
<b>Figura 28–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Cádmio .....	108
<b>Figura 29–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Cálcio .....	109
<b>Figura 30–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Chumbo .....	110
<b>Figura 31–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Cobalto .....	111
<b>Figura 32–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Fósforo.....	112
<b>Figura 33–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Magnésio .....	113
<b>Figura 34–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Sódio.....	114
<b>Figura 35–</b>	Gráfico de resíduos para o elemento Zinco .....	114

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1–</b>	Principais classificações dos polímeros .....	25
<b>Quadro 2–</b>	Polímeros mais difundidos na indústria.....	26
<b>Quadro 3–</b>	Principais características da resina PET virgem.....	30
<b>Quadro 4–</b>	Corantes e pigmentos mais utilizados no processamento de plásticos.....	32
<b>Quadro 5–</b>	Condições experimentais para o Teste 1 de digestão de amostras de chips de PET.....	57
<b>Quadro 6–</b>	Condições experimentais para o Teste 2 de digestão de amostras de <i>chips</i> de PET.....	57
<b>Quadro 7–</b>	Condições experimentais para o Teste 3 de digestão de amostras de <i>chips</i> de PET.....	58
<b>Quadro 8–</b>	Condições experimentais para o Teste 4 de digestão de amostras de <i>chips</i> de PET.....	58
<b>Quadro 9–</b>	Condições experimentais para o Teste 5 de digestão de amostras de <i>chips</i> de PET.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1—</b>	Composição elementar dos materiais constituintes dos moinhos.....	34
<b>Tabela 2—</b>	Parâmetros operacionais do ICP OES. ....	53
<b>Tabela 3—</b>	Características das resinas de PET analisadas. ....	55
<b>Tabela 4—</b>	Matriz de planejamento composto central para os fatores massa, tempo, $r$ e $\theta$ . As coordenadas polares foram, posteriormente, decodificadas em termos da composição da mistura digestora através da relação das <b>Equações 13 – 15</b> . ....	61
<b>Tabela 5—</b>	Limites de detecção e quantificação para os elementos analisados .....	69
<b>Tabela 6—</b>	Distribuição dos elementos nos chips de PET submetidos às condições de digestão descritas no Teste 4.....	70
<b>Tabela 7—</b>	Distribuição dos elementos nos chips de PET submetidos às condições de digestão descritas no Teste 5.....	71
<b>Tabela 8—</b>	Listagem dos níveis de cada fator estudado pelo planejamento composto central. ....	77
<b>Tabela 9—</b>	Respostas obtidas para os ensaios em duplicata. Os números 1 e 2 se referem à primeira e segunda repetição, respectivamente. ....	78
<b>Tabela 10—</b>	ANOVA para a resposta MCR, considerando apenas os parâmetros e interações significativos. ....	79
<b>Tabela 11—</b>	ANOVA para a resposta Acidez, considerando apenas os parâmetros e interações significativas. ....	82
<b>Tabela 12—</b>	Tempo, percentagem de H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , massas de resina e teores de Na, Co, Mg, Ca e Ba de cada ensaio do Planejamento. ....	85
<b>Tabela 13—</b>	Tempo, percentagem de H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , massas de resina e teores de Cd, Pb, B, Zn e P de cada ensaio do Planejamento. ....	85
<b>Tabela 14—</b>	Teores de Na, Co, Mg, Ca, Ba, Cd, Pb, B, Zn e P obtidos nas condições de digestão das amostras de PET para otimização do MCR (ensaios 13 e 15) e acidez residual (ensaios 14 e 16). ....	87

<b>Tabela 15–</b>	Repetição do ponto ótimo para validação da superfície de resposta utilizando a resina G. ....	89
<b>Tabela 16–</b>	Concentração elementar nas amostras de resinas de PET submetidas à condição de digestão selecionada. ....	91
<b>Tabela 17–</b>	Análise elementar de amostras de PET em diferentes trabalhos da literatura. ....	92
<b>Tabela 18–</b>	ANOVA para maximização do elemento BÁRIO. ....	105
<b>Tabela 19–</b>	ANOVA para maximização do elemento Boro.....	106
<b>Tabela 20–</b>	ANOVA para maximização do elemento Cádmio.....	107
<b>Tabela 21–</b>	ANOVA para maximização do elemento Cálcio .....	108
<b>Tabela 22–</b>	ANOVA para maximização do elemento Chumbo.....	109
<b>Tabela 23–</b>	ANOVA para maximização do elemento Cobalto.....	110
<b>Tabela 24–</b>	ANOVA para maximização do elemento Fósforo .....	111
<b>Tabela 25–</b>	ANOVA para o elemento Magnésio .....	112
<b>Tabela 26–</b>	ANOVA para maximização do elemento Sódio .....	113
<b>Tabela 27–</b>	ANOVA para o elemento Zinco.....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês, <i>atomic absorption spectroscopy</i> );
ANOVA	Análise de variância (do inglês, <i>analysis of variance</i> );
CCD	Dispositivo de carga acoplada (do inglês, <i>charge coupled device</i> );
CRM	Material certificado de referência (do inglês, <i>certified reference material</i> );
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (do inglês, <i>energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy</i> );
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>electrothermal atomic absorption spectroscopy</i> );
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectroscopy</i> );
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HBF <sub>4</sub>	Ácido (tetra) fluobórico
HF	Ácido fluorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> );
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> );
LA	Ablação a laser (do inglês, <i>laser ablation</i> );
LIBS	Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser (do inglês, <i>laser induced-breakdown spectroscopy</i> );
MCo	Massa de carbono original da amostra.
MCR	Massa de carbono remanescente após digestão
Mg	Magnésio
NAA	Análise por ativação de nêutrons (do inglês, <i>neutron activation analysis</i> );
PCP	Processo contínuo de polimerização

PDP	Processo descontínuo de polimerização
PE	Polietileno (do inglês, <i>polyethylene</i> );
PET	Poli (tereftalato de etileno), do inglês <i>polyethylene terephthalate</i>
PP	Polipropileno (do inglês, <i>polypropylene</i> );
RCC	Teor de carbono residual (do inglês, <i>residual carbon content</i> );

## LISTA DE SÍMBOLOS

B	Boro
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Hg	Mercúrio
Mg	Magnésio
Na	Sódio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
Zn	Zinco



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
2.1	POLÍMEROS SINTÉTICOS DE INTERESSE INDUSTRIAL .....	21
2.2	O POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET .....	27
2.3	CONTAMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES POLIMÉRICAS .....	31
2.4	DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM POLÍMEROS APÓS DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA.....	34
2.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO REMANESCENTE (MC <sub>R</sub> ), EM APROXIMAÇÃO AO TEOR DE CARBONO RESIDUAL (%RCC).....	38
2.6	ACIDEZ RESIDUAL .....	40
2.7	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS .....	43
2.7.1	<b>O planejamento composto central.....</b>	<b>50</b>
2.7.2	<b>Função desejabilidade para otimização de respostas conjuntas...</b>	<b>51</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>53</b>
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	53
3.2	MATERIAIS E REAGENTES .....	54
3.3	AMOSTRAS .....	54
3.4	TESTES DE DIGESTÃO DE <i>CHIPS</i> DE PET .....	56
3.5	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS .....	60
3.6	ANÁLISE ELEMENTAR NOS DIGERIDOS DO PLANEJAMENTO .....	61
3.7	PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO PARA ANÁLISE ELEMENTAR .....	62
3.8	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DIGESTÃO: DETERMINAÇÃO DE TEORES DE CARBONO E ACIDEZ .....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
4.1	TESTES PRELIMINARES.....	66
4.1.1	<b>Avaliação da eficiência do sistema digestor .....</b>	<b>66</b>

4.1.2	Testes preliminares de digestão.....	67
4.1.3	Parâmetros de Validação para análise elementar .....	69
4.1.4	Teores de B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn obtidos nos <i>chips</i> de PET submetidos aos Testes 4 e 5.....	70
4.2	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS .....	73
4.2.1	Representação da mistura digestora em coordenadas polares .....	75
4.2.2	Planejamento composto central utilizando coordenadas polares.....	77
4.3	RESULTADOS PARA OTIMIZAÇÃO DA DIGESTÃO ÁCIDA DE RESINAS DE PET.....	77
4.3.1	Resultados para carbono remanescente (MC <sub>R</sub> ).....	79
4.3.2	Resultados para acidez .....	82
4.3.3	Resultados para B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn .....	84
4.3.4	Otimização conjunta do carbono (MC <sub>R</sub> ) e acidez residual.....	88
4.3.5	Validação da superfície de resposta .....	89
4.4	DETERMINAÇÃO DE B, Ba, Ca, Ca, Ca, Mg, Na, P, Pb E Zn EM RESINAS DE PET.....	90
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
	APÊNDICE A – INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES $\theta$ , $r$ , Tempo e Massa .....	103
	APÊNDICE B – MODELAGEM PARA METAIS E AMETAIS .....	105

## 1 INTRODUÇÃO

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um polímero termoplástico classificado como plástico de engenharia. Ele foi descoberto em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, sendo inicialmente aplicado como fibra sintética na indústria têxtil. O melhoramento das propriedades desta resina, ao longo dos anos, tem lhe permitido um espaço cada vez mais expressivo no mercado mundial para confecção de embalagens para alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos, filmes biorientados além de peças de montagem (ABIPET, [s.d.]; MANO; MENDES, 2004).

A grande difusão deste polímero se deve às suas propriedades mecânicas e térmicas, além de ser o produto de uma síntese de baixo custo. Como consequência da alta produção, o PET passou a integrar parte significativa dos resíduos sólidos urbanos (RSU), juntamente com outros polímeros, como polietilenos de alta e baixa densidade (HDPE e LDPE, do inglês *High-density polyethylene* e *Low-Density Polyethylene*, respectivamente), polipropileno (PP, do inglês *Polypropylene*), poli(cloreto de vinila) (PVC, do inglês *Polyvinyl chloride*) e poliestireno (PS, do inglês *Polystyrene*) que, ao serem descartados de forma indevida, geram um grave problema de poluição ambiental. Este cenário tem incentivado a crescente busca por alternativas seguras de reciclagem, de forma a serem obtidos novos produtos que não ofereçam riscos tóxicos ao meio ambiente nem ao consumidor (MANO; MENDES, 2004; ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

A composição química destes polímeros desperta a atenção quanto ao controle de elementos tóxicos ou mesmo atóxicos relacionados às propriedades de interesse no produto final; que podem ser incorporados à matriz na forma de aditivos. Os aditivos são compostos adicionados durante ou após a síntese com o objetivo de melhorar as características do artefato produzido, podendo ser acrescentados como componentes puros ou na forma de mistura previamente dispersa em uma resina que serve como base (processo conhecido como *master-batch*). Neste último caso, a concentração de aditivo(s) na resina de base pode variar entre 10% e 80% em peso, de forma a ser alcançada a concentração desejada no produto final (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Dentre os principais aditivos estão os colorantes, antioxidantes, retardantes de chamas, estabilizantes térmicos e fotoquímicos, que podem apresentar metais pesados e/ou metalóides em sua composição, como chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto

(Co), cádmio (Cd), boro (B) e antimônio (Sb) (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008; ROMÃO; SPINACÉ; DE PAOLI, 2009). No entanto, os aditivos representam uma classe de compostos passíveis de sofrer lixiviação, provocada pela interação entre o plástico e o conteúdo da embalagem (BOLGAR et al., 2016).

A resolução RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019 (BRASIL, 2019) publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (ANVISA), estabelece listas positivas de aditivos e limites de migração de contaminantes em materiais plásticos para contato com alimentos. A referida resolução estipula limites de migração para alumínio (Al): 1 mg kg<sup>-1</sup>, Bário (Ba): 1 mg kg<sup>-1</sup>, cobalto (Co): 0,05 mg kg<sup>-1</sup>, cobre (Cu): 5 mg kg<sup>-1</sup>, ferro (Fe): 48 mg kg<sup>-1</sup>, lítio (Li): 0,6 mg kg<sup>-1</sup>, manganês (Mn): 0,6 mg kg<sup>-1</sup>, níquel (Ni): 0,02 mg kg<sup>-1</sup> e zinco (Zn): 5 mg kg<sup>-1</sup>, por quilograma de alimento ou simulante de alimentos – mas não restringe os teores que podem ser encontrados na matriz plástica. Por outro lado, a União Européia através da diretiva 94/62/CE, estipula que a soma da concentração dos elementos Pb, Cd, Cr (VI) e (Hg) não deve exceder 100 mg kg<sup>-1</sup> em embalagens ou componentes de embalagens.

Devido à grande difusão dos materiais plásticos, é possível observar na literatura a determinação elementar em simulantes de alimentos e matrizes plásticas diversas, como reciclados de utilização eletrotécnica (ERNST; POPP; VAN ELDIK, 2000), materiais plásticos de referência (CRM, do inglês, *Certified Reference Material*) (LEHTIMÄKI; VÄISÄNEN, 2017), garrafas PET para bebidas (CARNEADO et al., 2015; WELLE; FRANZ, 2011), sacolas e filmes (ALAM; YANG; YANCHUN, 2019; GOODLAXSON; CURTZWILER; VORST, 2018) e brinquedos (AL-QUTOB et al., 2014; KARÁS; FRANKOWSKI, 2018) comercializados em diferentes países, por meio de diferentes técnicas espectrométricas. Para que estas determinações sejam possíveis, a escolha do método analítico adequado torna-se crucial.

Considerando o exposto, o presente trabalho surgiu da demanda específica de uma empresa de fabricação de resinas do estado de Pernambuco, que motivou o desenvolvimento de um método de digestão para *chips* de PET, a fim de determinar B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn por ICP OES – visto que há poucas metodologias para digestão da resina neste formato. A utilização da resina em formato de *chip* visou evitar a contaminação metálica, que pode ocorrer durante processos convencionais de redução de granulometria – como a utilização de lâminas, tesouras ou moinhos (KRUG, 2019). A melhor condição de digestão ácida foi determinada pela

metodologia de superfície de resposta, através de um planejamento fatorial utilizando coordenadas polares, a fim de permitir a otimização da composição ácida da mistura digestora em conjunto com outras variáveis de processo (tempo e temperatura). Por fim, a condição otimizada foi aplicada a resinas de PET oriundas de diferentes processamentos.

Até a data de apresentação deste trabalho, não foi observado na literatura o planejamento de experimentos usando o artifício matemático das coordenadas polares para otimização de digestões ácidas. Até o momento, esta estratégia foi aplicada apenas na resolução de sistemas relacionados à cromatografia (MORRIS; HUGHES; MARRIOTT, 2003; TEGLIA et al., 2014).

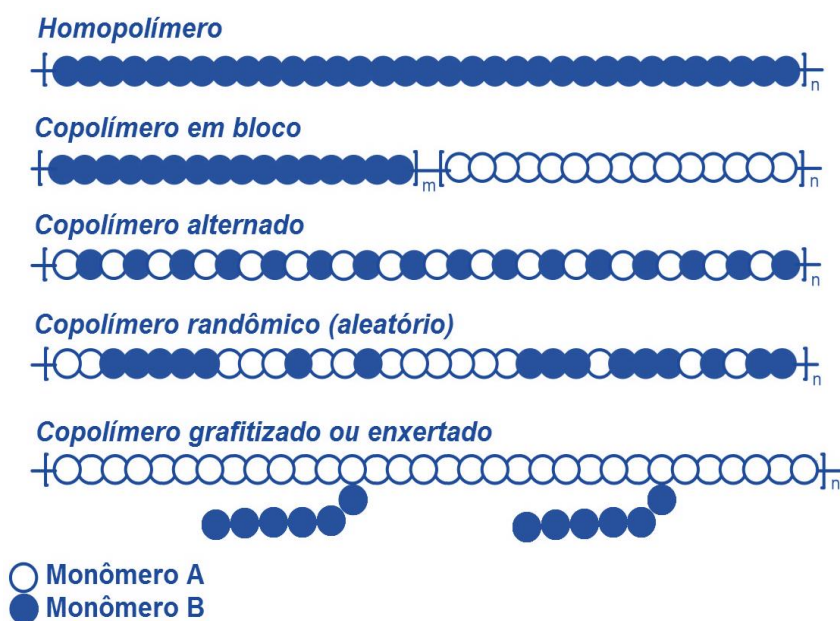
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS DE INTERESSE INDUSTRIAL

O termo *polímero*, (do grego "poly" + "mer", muitas partes), foi proposto em 1832, pelo químico sueco Jacob Berzelius e, de forma geral, é utilizado para classificar macromoléculas formadas pela repetição regular de pequenas unidades químicas (*meros*) que se ligam covalentemente ao longo de uma cadeia (MANO; MENDES, 2004).

Na cadeia polimérica, o número de *meros* presentes é denominado *grau de polimerização*, sendo representado pelas letras *n* ou *DP* (do inglês, *degree of polymerization*). Quando o polímero é constituído de uma única espécie de *mero*, recebe o nome de *homopolímero*. Por outro lado, se diferentes *meros* (ou monômeros) estão presentes em sua estrutura, este passa a ser chamado *copolímero*. Os copolímeros podem ainda ser classificados quanto a posição de seus *meros* dentro da cadeia; em copolímeros em bloco, alternado, randômico ou enxertado (MANO; MENDES, 2004), como ilustrado na **Figura 1**.

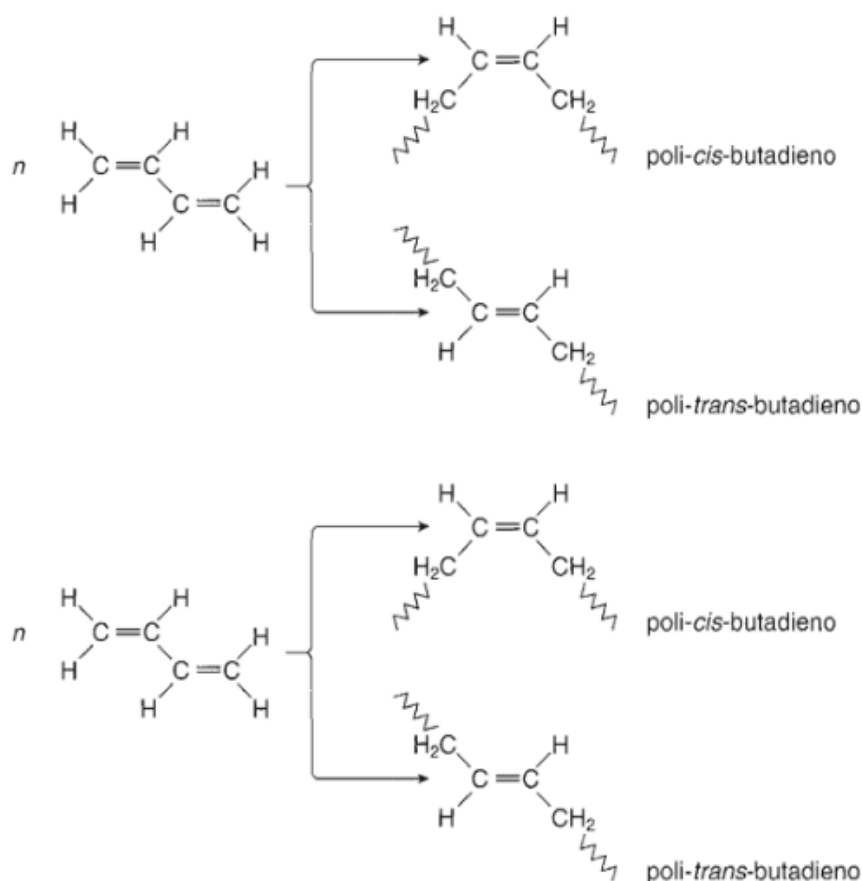
**Figura 1**– Representação de unidades monoméricas que constituem homopolímeros e copolímeros.



Fonte: (RODA, 2015)

A polimerização de monômeros insaturados é geralmente o resultado de reações em cadeia, onde a presença de um agente iniciador (radical livre ou íon) promove o surgimento de um centro ativo, que viabiliza a adição rápida e consecutiva de unidades monoméricas à cadeia em construção. Como consequência, o crescimento das cadeias pode se dar na forma cabeça-cabeça, cabeça-cauda, cauda-cauda ou mista, podendo gerar polímeros de diferentes configurações macromoleculares. A **Figura 2** ilustra a polimerização do 1,3 butadieno, que pode produzir polímeros isômeros nas conformações *cis* e *trans* (MANO; MENDES, 2004).

**Figura 2**– Como resultado da polimerização do 1,3 butadieno, foram obtidos os isômeros *cis* e *trans* polibutadieno; que apresentam propriedades físicas e químicas distintas.

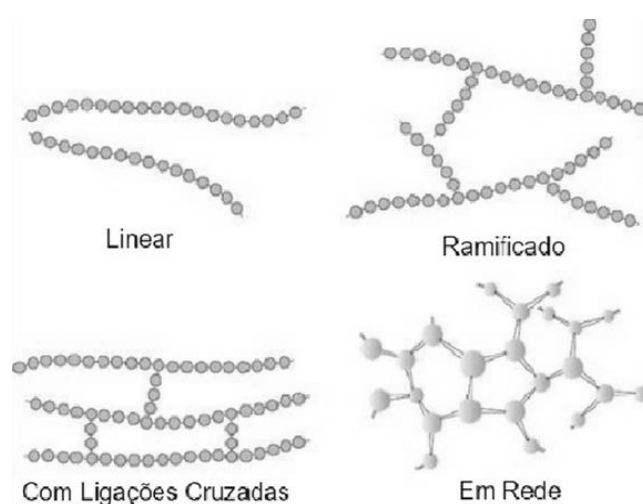


Fonte: (MANO; MENDES, 2004)

Contudo, para que o encadeamento dos *meros* seja interrompido, faz-se necessário a adição de um agente de terminação que, por meio de mecanismos como combinação, desproporcionamento ou transferência de cadeia, fará surgir um grupo terminal (MANO; MENDES, 2004).

Em relação à estrutura molecular, os polímeros normalmente apresentam cadeias lineares, podendo também apresentar ramificações ou até mesmo ligações cruzadas (**Figura 3**). Os tipos de estrutura ocasionam propriedades específicas, em especial relacionadas à fusibilidade e solubilidade do polímero. As ramificações laterais atuam como plastificantes internos ao provocar impedimento espacial ao empacotamento das cadeias. Já a presença de ligações cruzadas impede o deslizamento entre as cadeias e aumenta a resistência mecânica; tornando o polímero insolúvel e infusível (MANO; MENDES, 2004).

**Figura 3**– Representação macromolecular de cadeias poliméricas sem ramificações (linear), ramificada, com ligações cruzadas e em rede.



Fonte: (FADHIL, 2012)

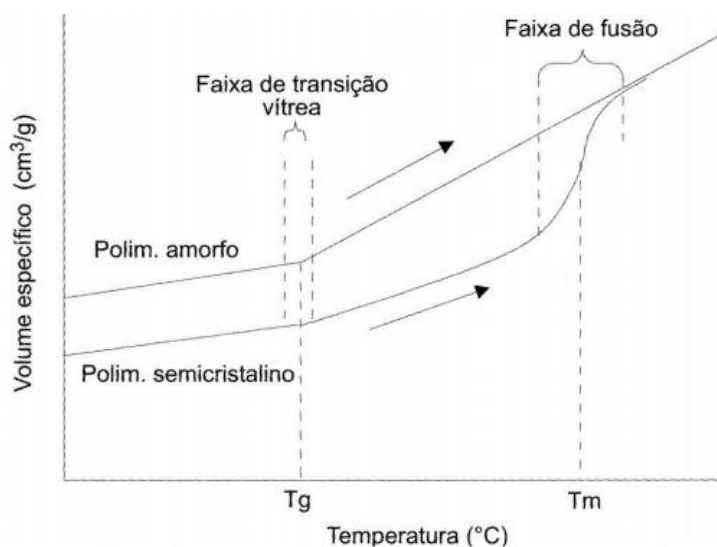
Em estado sólido, a maioria dos polímeros apresenta estrutura amorfa ou parcialmente cristalina. A estrutura amorfa caracteriza-se pelo entrelaçamento das moléculas sem orientação definida; esta propriedade atribui transparência a maioria de seus polímeros. Por outro lado, uma estrutura cristalina é caracterizada pela ordenação tridimensional e empacotamento regular de seus monômeros ou moléculas que, devido às fortes interações intra ou intermoleculares, que torna estes polímeros mais duros, resistentes e opacos (DE MELO, 2004).

Desta forma, as regiões de cristalinidade em um polímero estão diretamente relacionadas à sua estrutura química, peso molecular e agentes físicos, os quais o material é submetido, como tempo, temperatura ou tentativa de alinhamento de suas moléculas por meio de “estiramento” das fibras (DE MELO, 2004 & MANO; MENDES, 2004).



Ao ser avaliada a influência da temperatura na estrutura sólida de polímeros amorfos e cristalinos observa-se que, em baixas temperaturas, as moléculas de ambos vibram em energias muito baixas como se estivessem “congeladas”; caracterizando o chamado “estado vítreo”. Com o aumento gradual da temperatura, estas moléculas absorvem mais energia e passam a vibrar mais vigorosamente, alcançando um ponto definido como temperatura de transição vítrea,  $T_g$  (*glass transition temperature*), na qual ocorre a transição do estado vítreo para um estado de maior flexibilidade. Neste estado os polímeros expandem em volume, apresentam elasticidade e maior coeficiente de dilatação térmica. Ao serem fornecidas temperaturas ainda maiores é possível alcançar o ponto denominado temperatura de transição cristalina,  $T_m$  (*melt temperature*), acima da qual os polímeros podem ser derretidos e então moldados como fios, filmes, tecidos, tubos e as mais variadas peças (DE MELO, 2004 & MANO; MENDES, 2004). A relação entre temperatura e volume específico dos polímeros é representada na **Figura 4**.

**Figura 4**– Relação entre temperatura e expansão de volume para polímeros amorfos e semicristalinos, com destaque para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e de transição cristalina ( $T_m$ )



Fonte: (RUCHERT, [s.d.])

Há vários outros critérios pelos quais os polímeros podem ser classificados, sendo os principais destes listados no **Quadro 1**.

**Quadro 1**– Principais classificações dos polímeros

<b>Critério</b>	<b>Classe do polímero</b>
Origem do polímero	Natural Sintético
Número de monômeros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Acetais; acrílicos; amínicos; celulósicos; estirenos; fenólicos; poliamidas; poliésteres; poliolefinas; poliuretanos e vinil.
Sequência de encadeamento da cadeia polimérica	Cabeça-cabeça Cauda-cauda Cabeça-cauda
Configuração dos átomos na cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero (Classificação como plásticos de engenharia)	Termoplástico Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero Plástico Fibra

Fonte: (MANO; MENDES, 2004; MICHAELI et al., 1995; RODRIGUEZ et al., 2015)

No ramo da Engenharia de Materiais, os polímeros de aplicação industrial são também conhecidos como plásticos ou borrachas de engenharia (MANO, 1991). Os plásticos de engenharia representam um investimento bastante promissor às indústrias de transformação do plástico, pois tratam-se de resinas que apresentam resistência mecânica, química e térmica superiores às dos plásticos de comodidade (*commodities*) (MANO; MENDES, 2004). Desta forma podem substituir

satisfatoriamente materiais como aço, cerâmica ou metal, a partir da formação de blendas com outros polímeros ou melhoramento de suas propriedades originais (aditivação), produzindo peças com características mais atrativas ao mercado, como baixa condutividade, maior leveza, e menor custo (MARGOLIS, 2006).

As características de fusibilidade e/ou solubilidade agrupam os polímeros em termoplásticos ou termorrígidos, e esta separação torna-se determinante para a escolha do processamento tecnológico adequado. Os polímeros classificados como termoplásticos são aqueles que fundem sob aquecimento e ao serem resfriados se solidificam, em um processo reversível. Já os polímeros termorrígidos, ao serem aquecidos assumem a forma reticulada, sofrem enrijecimento e, em seguida, queima (MANO; MENDES, 2004; MARGOLIS, 2006). No **Quadro 2**, estão listados alguns dos plásticos de engenharia mais comumente aplicados para fins industriais, devido ao baixo custo de produção e facilidade de processamento.

**Quadro 2**– Polímeros mais difundidos na indústria.

Polímero	Aplicação
ABS - Acrilonitrila butadieno estireno (do inglês, <i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> )	Confeção de móveis, peças para construção automotiva; painéis; peças de rádio e televisores
Blenda ABS/ poliamida	
Blenda ABS/ policarbonato	
Blenda ABS/ PVC	
Kevlar – Aramidas	Linhas de pasca; coletes à prova de bala; cinto de segurança; construções aeronáuticas
PU – Poliuretano (do inglês, <i>Polyurethane</i> )	Fibras; borrachas; adesivos; espumas; peças de automóveis.
PET	Embalagens; garrafas para bebidas gaseificadas, produtos de limpeza; fibras na indústria têxtil; resinas para moldagem

HDPE	Bombonas; fila lacre de embalagens; material hospitalar
------	------------------------------------------------------------

Fonte: (MARGOLIS, 2006; MICHAELI et al., 1995)

Além da formação de blendas para movimentação do mercado automotivo, de eletro-eletrônicos e construção civil, há um grande destaque para a utilização dos plásticos no setor de embalagens, sobretudo para produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos (MANO; MENDES, 2004). Estas embalagens podem assumir a forma de caixas, filmes, garrafas e sacolas, e destacam-se como plásticos-filme para conservação de alimentos e garrafas para acondicionamento de bebidas. Esta crescente difusão, nas últimas décadas, gera grande preocupação quanto ao descarte destes produtos no meio ambiente e busca por estratégias seguras de reciclagem (BHADRA; AL-THANI; ABDULKAREEM, 2017; MICHAELI et al., 1995).

## 2.2 O POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

O PET é um poliéster termoplástico classificado como plástico de engenharia (MANO; MENDES, 2004). Foi descoberto em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, e rapidamente popularizado em indústrias têxteis como fibra sintética (poliéster) em alternativa à escassez de fibras naturais, como algodão, linho e lã, no período pós Segunda Guerra Mundial. Desde então, o poliéster tem substituído satisfatoriamente o algodão na confecção de tecidos (ABIPET, [s.d.]).

No decorrer das décadas, foram conduzidas pesquisas para aumento do desempenho da resina, o que proporcionou o surgimento de diferentes aplicações para este material. Deste modo, o poliéster passou a ser empregado na indústria de pneus em 1962 e, no início dos anos 1970, aplicado à indústria de embalagens dos Estados Unidos e Europa (ABIPET, [s.d.]).

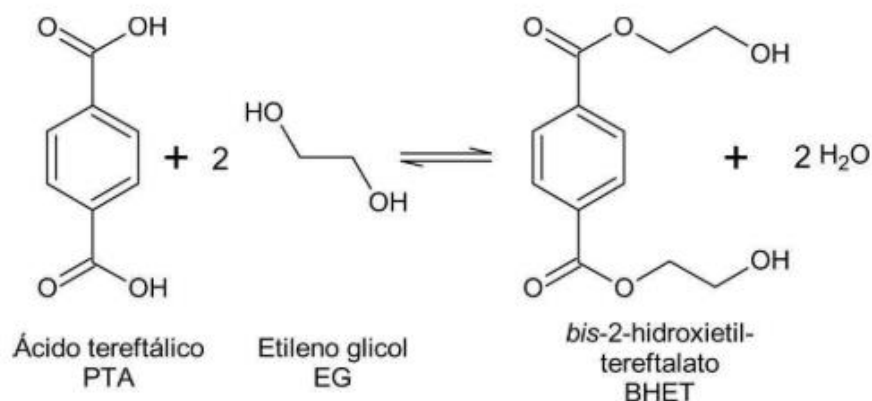
O PET chegou ao Brasil em 1988, inicialmente destinado à indústria têxtil e logo após conquistou um espaço expressivo no mercado de embalagens; sobretudo de refrigerantes. Atualmente, este polímero possui aplicação nos mais variados ramos industriais, para fabricação filmes e artefatos de montagem, além da aplicação têxtil e de embalagens (ABIPET, [s.d.]; MANO, 1991).

O polímero comercial (resina) pode ser apresentado como PET homopolímero ou copolímero. O PET homopolímero é resultante da repetição de um único *mero* na cadeia polimérica. É pouco difundido por apresentar maior opacidade e ser mais propenso à cristalização durante o processamento. Por outro lado, o PET copolímero é o resultado do encadeamento de dois *meros* repetidos em ordem aleatória; produzindo um material brilhoso e de maior resistência mecânica, química e térmica (STEFANELLI, 2013).

Industrialmente, o PET copolímero pode ser obtido por duas rotas: pela reação de esterificação do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG) catalisada por ácidos e pela reação de transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com o etileno glicol, catalisada por ácidos ou bases. (STEFANELLI, 2013)

A esterificação (**Figura 5**) é uma reação de condensação caracterizada pela reação entre ácidos carboxílicos e álcoois. A formação dos ésteres ocorre muito lentamente, no entanto pode ser catalisada quando realizada em refluxo na presença de pequenas porções de um ácido forte, como ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

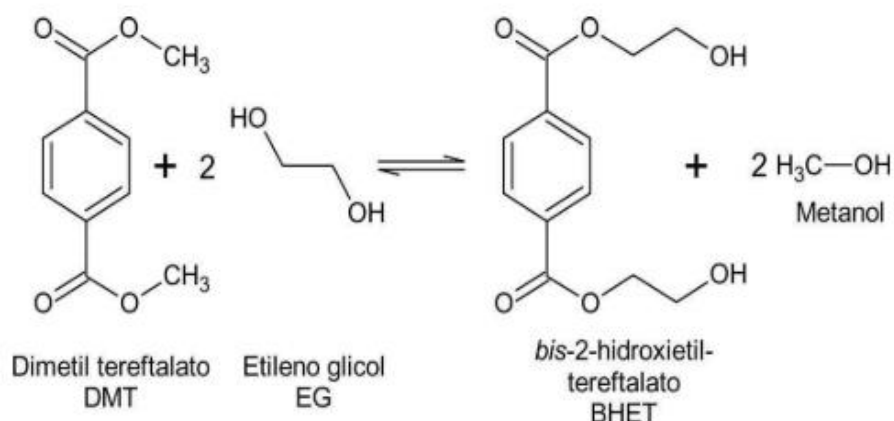
**Figura 5**– Reação de esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol.



Fonte: (STEFANELLI, 2013)

A transesterificação (**Figura 6**) ocorre de maneira análoga à esterificação catalisada por ácido, no entanto, o reagente de partida é um éster (DMT) e um álcool (EG) reagindo para produção de outro éster (BHET) e outro álcool (metanol) (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

**Figura 6**– Reação de transesterificação do dimetil tereftalato com o etileno glicol.



Fonte: (STEFANELLI, 2013)

A operação de polimerização pode ser conduzida em modo contínuo ou descontínuo (em batelada) (MARGOLIS, 2006). Os processos descontínuos de polimerização (PDP) são amplamente empregados para a produção de polímeros que não necessitam de um controle rígido do peso molecular final. A polimerização descontínua é normalmente realizada em reatores do tipo autoclave, que permite o monitoramento das condições de reação e das propriedades do polímero com facilidade operacional. Entretanto, os PDP produzem polímeros de qualidade variável a cada batelada, além de demandar mais tempo para a produção. Por outro lado, os processos contínuos (PCP) são realizados em reatores de fluxo contínuo e por isso são mais rápidos, permitem a produção de polímeros de maior qualidade e mais homogêneos, com menor perda de processo (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007; NOGUEIRA, 2007).

Como resultado da síntese, ocorre o surgimento da resina, que após atingir seu ponto de fusão,  $T_m$ , torna-se facilmente moldável para produção de artefatos e pré-formas de PET. As pré-formas (**Figura 7**) são peças em forma de tubos rosqueados, destinados ao processo de sopro a fim de se obter o formato da embalagem de interesse, como de potes e garrafas, por exemplo (ABIPET, [s.d.]).

**Figura 7**– PET pré-forma para confecção de embalagens.

Fonte: (ABIPET, [s.d.])

A resina de PET é normalmente disponibilizada em forma de grânulos cilíndricos ou cúbicos; também chamados de *chips*. Os grânulos apresentam volume médio entre 30 e 40 mm<sup>3</sup> com densidade aparente de 1,33 a 1,45 g/cm<sup>3</sup> e peso molecular entre 25000 e 50000 unidades de massa. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) localiza-se entre 70-74°C, e os grânulos da resina podem ser moldados a partir da temperatura aproximada  $T_m = 250-270^\circ\text{C}$  (DE MELO, 2004; MANO; MENDES, 2004).

Além das características listadas no **Quadro 3**, pode-se destacar que a resina apresenta alta resistência térmica, química e mecânica e baixa permeabilidade a gases, sendo amplamente aplicada para embalagem de bebidas carbonatadas (MANO; MENDES, 2004).

**Quadro 3**– Principais características da resina PET virgem.

<b>Monômeros</b>	Dimetil tereftalato (DMT); sólido com P.F = 140 °C Etileno glicol (EG); líquido com P.E = 197°C
<b>Polímero</b>	- (OOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) n - Poli (tereftalato de etileno)
<b>Preparação</b>	Policondensação em massa. Monômeros, e catalisadores à 280 °C Catalisadores*: acetato de cálcio (Ca(OAc) <sub>2</sub> ), trióxido de antimônio (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e acetatos de manganês (II), de zinco e de chumbo ( Mn(OAc) <sub>2</sub> ; Zn(OAc) <sub>2</sub> ; Pb(OAc) <sub>2</sub> ).

<b>Propriedades</b>	Peso molecular: 40000 u.ma Densidade: 1,33-1,45 g/cm <sup>3</sup> Cristalinidade: variável Transição vítrea (Tg): 70-74°C Temperatura de fusão (Tm): 250-270°C Material termoplástico. Apresenta brilho, Alta resistência mecânica, química e térmica. Baixa permeabilidade à gases.
<b>Aplicações</b>	<u>Como fibra</u> : Na indústria têxtil, em geral. Mantas para filtros industriais e para contenção de encostas. <u>Como artefato</u> : Componentes nas indústrias automobilística, eletroeletrônica. <u>Embalagem</u> de alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos. Frascos para bebidas gaseificadas. <u>Como filme</u> : Fitas magnéticas. Em radiografia, fotografia e reprografia
<b>Nomes comerciais</b>	Dacron, Mylar, Terphane, Arnite, Impet, Rynite
<b>No Brasil</b>	Fabricado por PQS (PE), Terphane (PE), Indorama Ventures Polímeros S.A (PE), Elekeiroz (SP), 3Rios resinas (SP), Rhodia-Solvay Group (SP), DuPont (SP), Celanese (SP), Possehl Erzkontor do Brasil LTDA (SP)

Fonte: (MANO; MENDES, 2004; PROFESSIONAL PLASTICS, [s.d.]; SÓ HÉLICES, [2019] ; ZIMMERMAN, 1996)

## 2.3 CONTAMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES POLIMÉRICAS

A utilização de aditivos é indispensável ao processamento dos polímeros em geral, pois estes refinam as características do produto a fim de melhorar seu desempenho para aplicação de interesse. Dentre os principais aditivos empregados durante o processamento dos plásticos industriais, podem-se destacar: os antioxidantes (ex. trietilfosfonoacetato), plastificantes (ex. fosfatos), retardantes de chama (ex. óxidos de Sb, B ou Al), estabilizantes térmicos e fotoquímicos (ex. compostos à base de Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn), estabilizantes eletrostáticos (ex. acetato de Mg), catalisadores, além de corantes e pigmentos – que podem ser genericamente chamados de colorantes (BOLGAR et al., 2016; CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Os colorantes inorgânicos utilizados para modificação dos plásticos são majoritariamente formados por complexos de Zn, Cd e Co, e, portanto, são potencialmente tóxicos. São mais estáveis quando comparados aos colorantes



orgânicos (do tipo azo e policíclicos) e apresentam grande eficiência de tingimento. No entanto, a depender do tamanho das partículas do corante e sua solubilidade na matriz polimérica, estas podem migrar para a superfície do material, sofrer sublimação e transferir sua toxicidade ao produto final (SARON; FELISBERTI, 2006).

Cadore e colaboradores (2008), listaram os principais corantes e pigmentos utilizados no processamento de plásticos, como mostrado no **Quadro 4**.

**Quadro 4**– Corantes e pigmentos mais utilizados no processamento de plásticos.

Cor do plástico	Principais componentes do pigmento	Comentários
Branco	TiO <sub>2</sub> ; ZnS; ZnO; Branco de chumbo (Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . Pb(OH) <sub>2</sub> )	O pigmento que contém chumbo é tóxico e passa esta característica ao produto pigmentado.
Preto	Óxido de ferro preto (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); Sulfeto de antimônio (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	O antimônio é potencialmente tóxico.
Amarelo, vermelho, marrom	À base de ferro: Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO (OH) + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); Azul da Prússia (Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> )	_____
Amarelo, laranja, verde	À base de cromo: Amarelo e Laranja de cromo (PbCrO <sub>4</sub> e PbSO <sub>4</sub> ); Verde de cromo (amarelo de cromo + azul da Prússia); Óxido de cromo puro (CrO <sub>3</sub> )	A toxicidade destes pigmentos é devida ao chumbo, que transfere esta característica ao produto final.
Laranja	À base de molibdato: Laranja de molibdato (80% PbCrO <sub>4</sub> + 15% PbMoO <sub>4</sub> + 5% PbSO <sub>4</sub> )	A toxicidade destes pigmentos é devida ao chumbo, que transfere esta característica ao produto final.
Amarelo, laranja e vermelhos	À base de cádmio: Amarelo, Laranja e Vermelho de cádmio: Cadmopur (CdS, ZnS e CdSe); Cadmopone (CdS, ZnS, BaSO <sub>4</sub> , CdSe).	A toxicidade destes pigmentos é devida ao cádmio, que limita o seu uso em algumas aplicações.
Amarelo	À base de níquel: Titanato de níquel (NiTiO <sub>3</sub> )	_____
Esverdeado, avermelhado	À base de silicatos: Azul ultramar (Sílica 34-43%, Alumínio 20-28%, enxofre 10-16% e Óxido de enxofre 12-20%)	Grandes quantidades de alumínio podem causar distúrbios neurológicos.
Laranja, vermelho.	À base de mercúrio: Mercadium (CdS + HgS)	O fator limitante desse corante é a presença de cádmio e mercúrio, que são tóxicos
Azul	À base de cobalto: Azul de Cobalto (CoO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	O cobalto é essencial em baixas concentrações, mas é tóxico em altas concentrações.

Fonte: (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008)

Como alternativa para contornar as desvantagens características dos colorantes inorgânicos convencionais (migração, sublimação e toxicidade destes compostos), foram desenvolvidos os colorantes poliméricos, sendo estes formados a partir da introdução de agentes cromogênicos à cadeia de um polímero (MILEY, 1996; SARON; FELISBERTI, 2006).

Além da possível presença de colorantes inorgânicos, a síntese do PET a partir do dimetil tereftalato (DMT) e etilenoglicol (EG) ocorre com a participação de catalisadores especiais como  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{OAc})$  (**Quadro 3**) (MANO; MENDES, 2004; ZIMMERMAN, 1996), que quando não removidos adequadamente após reação, constituem mais uma fonte de contaminação da matriz polimérica.

Embora autores como Michaeli e colaboradores (1995), Mano e Mendes (2004) e Margolis (2006) e Cadore e colaboradores, (2008) enfatizem a toxicidade de aditivos, a discussão torna-se um tanto superficial em relação ao teor e função dos contaminantes inorgânicos presentes nos mesmos, bem como as consequências da exposição do consumidor à sua toxicidade (BOLGAR et al., 2016; CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Portanto, é de grande interesse o estudo de elementos e/ou substâncias potencialmente tóxicas presentes nas embalagens poliméricas para alimentos, remédios e cosméticos – que podem migrar em direção ao produto acondicionado – e brinquedos infantis. No caso dos brinquedos, por ser observado que muitas vezes, durante a manipulação, as crianças os levam à boca (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008). Desta forma, estes produtos precisam se enquadrar dentro das especificações de órgãos reguladores.

A análise elementar em um produto plástico é normalmente realizada após a redução de sua granulometria sendo, para isto, comum o emprego de lâminas, tesouras e moinhos – que possuem constituintes metálicos (KRUG, 2019).

A moagem é um tratamento preliminar usualmente aplicado a amostras sólidas a fim de proporcioná-las uma distribuição mais uniforme dos analitos e, portanto, uma resposta analítica mais representativa. No entanto, o atrito entre os componentes do moinho e a amostra pode provocar o desgaste das peças de contato direto e adicionar uma fonte significativa de contaminação à mesma, principalmente quando se trata de um material de alta rigidez (KURFÜRST, 1998), conforme mostra a **Tabela 1**.

**Tabela 1**– Composição elementar dos materiais constituintes dos moinhos.

<b>Material</b>	<b>Elementos majoritários</b>	<b>Elementos minoritários</b>
Aço endurecido	Fe	Cr, Si, Mn, C
Aço inox	Fe, Cr	Ni, Mn, S, Si
Aço livre de Cr	Fe	C, Mn, Si, Mo
Carbeto de tungstênio	W, C, Co	Ta, Ti, Nb
Alumina cerâmica	Al	Si, Ca, Mg
Ágata	Si	Al, Na, Fe, K, Ca, Mg
Óxido de zircônio	Zr, Y	Mg, Hf
Nitreto de silício	Si	Y, Al, Fe, Ca
Titânio	Ti	Fe
Porcelana dura	Si, Al	Ca, Mg

Fonte: A compilação das informações foi uma adaptação feita por Krug (2019) dos estudos feitos por Kurfürst (1998)

Portanto, a moagem é considerada uma etapa crítica, sobretudo quando há interesse analítico na determinação de metais presentes em baixas concentrações na matriz de interesse (KRUG, 2019).

## 2.4 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM POLÍMEROS APÓS DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA

A análise elementar em polímeros, pode ser realizada empregando-se diferentes estratégias.

Besecker e colaboradores (1998) avaliaram metodologias de degradação ácida de diferentes amostras de HDPE, PS, PE e blendas de PE/PP usando um sistema fechado assistido por radiação micro-ondas, com frascos de quartzo (Perkin-Elmer, Norwalk, CT USA). A determinação elementar foi feita pela técnica de ICP OES, e para cada matriz selecionados os seguintes analitos: PS (Zn), PE (Ca, Mg, P e Ti) e PE/PP (Ag, Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, P, Pb e Zn). As melhores condições foram obtidas pela pesagem 0,15 g de cada polímero e adição 4 mL de HNO<sub>3</sub>, em cada frasco. Para cada polímero foi utilizado um programa de aquecimento, a saber: HDPE (40 min a 700 W), PS e PE (1h a 800 W) e PE/PP (35 min a 600 W), tendo a pressão controlada a 74 bar. Após o programa de aquecimento, os digeridos tiveram o volume final aferido para 25 mL, pela adição de água deionizada, e foram

filtrados de antes da análise por ICP OES. A metodologia proposta, usando tubos de quartzo, se mostrou bastante vantajosa frente a métodos tradicionais de degradação, ao permitir a redução do tempo de digestão e de fontes de contaminação nas amostras, além de proporcionar maior segurança para o operador.

Ernst e colaboradores (2000) fizeram uso de três métodos para determinação dos metais pesados Pb, Cd e Sn em plásticos reciclados de equipamentos eletrônicos. As técnicas utilizadas foram espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF, do inglês *Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*), espectrometrias de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*) e ICP OES (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Para representação do conteúdo da amostra polimérica em solução, foram avaliados os procedimentos de digestão aberta e fechada – assistida por radiação micro-ondas. O preparo de amostra para a digestão aberta foi realizado usando 500 mg de amostra, tratados com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em um frasco de Kjeldahl, que foi aquecido até a formação de uma solução de cor preta, o que levou 30 minutos. Após resfriamento, foi gotejada uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) e a solução foi novamente aquecida. Este procedimento foi repetido até o clareamento da solução resultante. Para o tratamento de polímeros na cor preta (devido à presença do negro de fumo), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi substituído por HNO<sub>3</sub>. O excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub> da solução final foi removido por aquecimento. Após resfriamento, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e o volume completado com água até 100 mL. Para a digestão fechada, foram adicionados ao frasco de Teflon<sup>®</sup>, aproximadamente 150 mg do plástico, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 1,5 mL de solução de 50% (v/v) HBF<sub>4</sub>, 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v) e 1,0 mL de água, sendo utilizado um sistema digestor micro-ondas (ETHOS 1600, MLS GmbH Mikrowellen Laborsysteme, Alemanha), durante 45 min, variando-se a potência de 230 a 480 watt. Após aquecimento, o digerido foi transferido para tubos de 25 mL e o volume completado com água. A comparação entre os métodos de digestão revelou que a digestão em frasco fechado apresentou melhores resultados pelo fato da análise ter sido realizada em menor tempo, permitir digestão simultânea e de várias amostras e ter evitado a perda de analitos, diferente do que acontece na digestão aberta. Para análise elementar dos digeridos, o ICP OES se mostrou como alternativa mais vantajosa frente à AAS, por permitir a análise simultânea de Pb, Sb e Cd em menor tempo.

Sakurai e colaboradores (2006) desenvolveram uma metodologia simples para digestão fechada de materiais plásticos a partir de um forno micro-ondas de uso doméstico (NE- A220, faixa de potência: 100 – 500 W, Osaka, Japão), equipado com frascos de PTFE (Teflon®). No estudo, foram usadas amostras de PE (incluindo CRM) e PVC de para determinação de Cd, Cr e Pb pela técnica de ICP OES. Para a massa de 20 mg de polímero, foram utilizados 2 mL de HNO<sub>3</sub> e o tempo de digestão foi de 5 min, enquanto que para a utilização de 60 mg, foram usados 4 mL do ácido e até 25 min de digestão. Os digeridos foram diluídos a 20 mL pela adição de água. Os autores também avaliaram a utilização de uma mistura de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e neste caso, para 10 mg de polímero foram usados 2 mL da mistura (1,5:0,5) e para 60 mg, 4 mL da mistura (3:1), com 4 min de aquecimento. Os produtos de degradação foram diluídos a 10 mL. Todos os digeridos que apresentaram degradação incompleta foram filtrados antes da análise elementar. A maior concordância entre os teores de Cd, Cr e Pb quantificados no CRM de PE e os teores certificados, foi obtida nos digeridos pelo HNO<sub>3</sub> puro.

Pereira e colaboradores (2011) avaliaram métodos para digestão materiais plásticos de LDPE, HDPE, PP, PS, PET, PEEK (do inglês *Polyether ether ketone*) e nylon 6,6® e MCRs (em formato de *chip*), para determinação de As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn pelas técnicas de ICP OES e ICP MS. Os sistemas empregados para decomposição das amostras foram a digestão ácida (fechada) assistida por micro-ondas e a combustão induzida por micro-ondas, ambos equipados com frascos de quartzo (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria). Para a digestão, os melhores resultados foram obtidos com a utilização de uma mistura concentrada dos ácidos HCl e HNO<sub>3</sub>. No entanto os resultados menos eficientes quando comparado à combustão, por este último permitir a dissolução das amostras com a utilização dos ácidos diluídos, menor limite de detecção e menor tempo e menores teores de carbono residual.

Lehtimäki e Väisänen (2017) realizaram digestões ácidas de diferentes CRMs (em formato de *chip*) de PE, PP, PVC e ABS, utilizando uma autoclave adaptada com o interior em Teflon® (25 mL) e em um sistema digestor por radiação micro-ondas (Milestone Ethos Touch, Sorisole, Itália), com frascos de Teflon® equipados com tubos de quartzo. Neste estudo, buscou-se determinar As, Cd, Cr, Pb, Sb, Sn e Zn nas amostras, pela técnica de ICP OES. Para a digestão por radiação micro-ondas foram pesados 150 mg de cada amostra e adicionada uma mistura concentrada de HNO<sub>3</sub> (7

mL) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 mL) aos frascos de quartzo. Para equalizar a pressão no compartimento de TFM, foram adicionados 4 mL de uma solução  $\text{HNO}_3$  (4 mol L) entre os frascos de quartzo e TFM, seguido da selagem dos mesmos. Para a digestão em autoclave foram testados três métodos diferentes: (1) pesagem de 200 mg de cada polímero e adição de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado no interior da autoclave, seguido da selagem do sistema e transferência para um forno de laboratório convencional de 4 a 16h (130-150°C); (2) as amostras foram tratadas como descrito pelo método (1), no entanto, após resfriamento os digeridos foram reaquecidos em “banho de areia” e a estes foram adicionados 6 mL de HCl; (3) as amostras foram tratadas como descrito pelo método (1), no entanto foi empregada uma mistura ácida concentrada de  $\text{HNO}_3$  (4 mL) e HCl (1 mL). O volume final de todos os digeridos foi aferido para 50 mL, pela adição de água. Os autores observaram que a condição de digestão assistida por micro-ondas permitiu a degradação visual de todas as matrizes, exceto do ABS. Já a melhor condição de digestão em autoclave foi obtida para o método (1). Este método permitiu a degradação visual de todas as matrizes, exceto do PVC.

Goodlaxon e colaboradores (2018) avaliaram duas adaptações de metodologias de digestão ácida convencionais (Westerhoff e Takahashi), com o intuito de garantir a degradação visual de embalagens de PET para alimentos e determinar Sb, Pb, Cd e Cr nas amostras. Para estudo foram adquiridos *chips* de resina PET virgem (8,1% de cristalinidade) e pós consumo (6,5% de cristalinidade) de duas regiões dos Estados Unidos. Estes *chips* tiveram a redução de sua granulometria pelo uso de uma lâmina de barbear previamente lavada, em solução  $\text{HNO}_3$  2% (v v<sup>-1</sup>), e foram misturados a fim de serem obtidas as composições 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, ou 100% (m/m) de PET pós consumo. As metodologias propostas foram chamadas (1) Digestão Westerhoff modificada e (2) Digestão Takahashi modificada, realizadas em um digestor por radiação micro-ondas (Milestone UltraWAVE, Shelton, CT)

Para a (1) Digestão Westerhoff modificada foi utilizado um sistema de aquecimento por radiação micro-ondas. As condições usadas foram pressão de 1420 psi e 20 minutos de aquecimento a 260 °C (ao invés de 180°C), com menor massa de amostra (125 mg), 5 mL de  $\text{HNO}_3$  (15,7 mol L<sup>-1</sup>) e 1 mL de HCl (12,1 mol L<sup>-1</sup>) adicionados em tubos descartáveis de borossilicato. Para distribuição uniforme do calor entre as amostras, foi adicionada uma solução ácida (5 mL  $\text{HNO}_3$  (15,7 mol L<sup>-1</sup>) + 150 mL de água) na câmara principal de reação. Na (2) Digestão Takahashi modificada foram utilizados 250 mg da amostra de PET (ao invés de 60 mg, da

digestão Takahashi original), posicionado em vias de cintilação de 20 mL com a adição de 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $18,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, até solubilização do PET (de 3 a 4 horas). Em seguida, foram adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $15,7 \text{ mol L}^{-1}$ ) em cada via. Após 10 minutos, as amostras dissolvidas foram transferidas para frascos descartáveis de borossilicato, sendo adicionada solução de  $\text{HNO}_3$  na câmara principal de forma análoga ao teste anterior, e selecionada a temperatura de  $210^\circ\text{C}$  por 20 minutos no sistema de aquecimento. A determinação elementar foi realizada pelo ICP OES e os autores obtiveram os melhores resultados pela utilização do método de Digestão Westerhoff modificado, que permitiu a degradação visual das amostras e a melhor extração de Pb e Sb. Por esta razão, os autores indicam a utilização do método (1) para determinação elementar em amostras de PET. Todas as amostras de embalagem analisadas apresentaram soma de metais pesados abaixo do limite de  $100 \text{ mg/kg}$ , estabelecido pela Diretiva UE 94/62/EC.

Alam e colaboradores (2019) propuseram determinar Pb, Cr, Cd, As, Cu e Zn em sacolas plásticas de polietileno (PE, do inglês *Polyethylene*), PVC, HDPE e LDPE de diferentes cores e aplicações, coletadas de supermercados de Xangai, China. A técnica para determinação elementar utilizada foi o ICP OES após digestão aberta. Para digestão, foram adicionados a tubos de Teflon: 0,2 g da amostra, 20 mL de  $\text{HNO}_3$  65%. O tubo foi fechado e aquecido em chapa de aquecimento (EHD36 Plus, LabTech, China) por 90 minutos à  $175^\circ\text{C}$ . Após ser resfriado à temperatura ambiente, o frasco foi aberto e foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Os frascos foram novamente vedados e levados à aquecimento por mais 60 min a  $175^\circ\text{C}$ . Os pesquisadores detectaram que 12 das 36 amostras de sacolas plásticas analisadas apresentaram teores de Pb, Cr, Cd e As que violariam os padrões da ISO 8124-3 (aplicada a brinquedos) que estabelece os seguintes limites: Pb ( $90 \text{ mg/kg}$ ), Cr ( $60 \text{ mg/kg}$ ) e Cd ( $75 \text{ mg/kg}$ ) e As ( $25 \text{ mg/kg}$ ).

## 2.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO REMANESCENTE ( $\text{MC}_R$ ), EM APROXIMAÇÃO AO TEOR DE CARBONO RESIDUAL ( $\%\text{RCC}$ )

A introdução de amostras com o alto teor de carbono afeta diretamente o desempenho de técnicas espectroanalíticas, como obstrução dos tubos centrais do nebulizador e da tocha de quartzo. Isso ocorre porque provoca a instabilidade do

plasma de argônio e aumenta a intensidade dos sinais de emissão dos analitos devido ao processo de transferência (interferência espectral) de carga destes íon carregados, contendo carbono, quando presentes no plasma (GRINDLAY *et al.*, 2013; KRUG, 2019). A decomposição da fração orgânica da amostra de interesse pode ser obtida através da digestão ácida, onde normalmente utiliza-se uma combinação de reagentes oxidantes e altas temperaturas (GOUVEIA *et al.*, 2001).

Como consequência, a digestão promove a abertura da amostra – oxidação da fração orgânica em CO<sub>2</sub> – e disponibiliza os elementos na forma inorgânica para determinação por ICP OES (KRUG, 2019). Desta forma, baixos teores de carbono residual (% RCC) ou mesmo de carbono remanescente (MC<sub>R</sub>) são almejados após digestão da amostra.

A determinação do teor de carbono residual (RCC), é um parâmetro importante que permite avaliar a eficiência do processo de digestão, pois representa a quantidade de carbono que se encontra solúvel no digerido final em relação à quantidade de carbono que havia originalmente na matriz, podendo ser calculado pela relação descrita pela **Equação 1** (GOUVEIA *et al.*, 2001; KRUG, 2019):

$$\%RCC = \frac{(Massa\ remanescente\ após\ digestão - MC_R)}{(Massa\ de\ carbono\ original\ da\ amostra - MC_o)} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

A massa de carbono após digestão (MC<sub>R</sub>) também pode ser expressa em termos de concentração (mg L<sup>-1</sup>), sem ser relacionada com a massa de carbono original da amostra. Neste último caso, passa a se chamar teor de carbono orgânico dissolvido, podendo ser quantificado por técnicas como ICP MS (AMARAL *et al.*, 2015) e ICP OES (GOUVEIA *et al.*, 2001).

Por sua vez, a massa de carbono original (MC<sub>o</sub>) em sólidos moleculares, com é o caso dos polímeros, pode ser determinada por equipamentos como analisador de carbono orgânico total (TOC, do inglês *Total Organic Carbon analyzer*) (GOUVEIA *et al.*, 2001) e analisador elementar, que permitem a amostragem direta do sólido.

Devido à relação entre %RCC e MC<sub>R</sub> ilustrada na **Equação 1** e o fato de que os ensaios do planejamento foram todos aplicados a uma mesma amostra de PET, ficou estabelecido que a condição que fornece os menores valores de %RCC serão as mesmas que fornecerão os menores valores de MC<sub>R</sub>, e a análise da eficiência das digestões do planejamento pode ser baseada em termos dos menores valores de



MC<sub>R</sub>, a fim de evitar interferências por efeito de matriz ou interferências espectrais na quantificação dos analitos de interesse (KRUG, 2019).

Ainda sobre o aspecto físico dos digeridos, Krug e colaboradores (2019) enfatizam que, “*nos casos em que sobrem partículas sólidas não decompostas nos digeridos finais, não há sentido em expressar o RCC*”, portanto usou-se como parâmetro da eficiência da análise, o valor de MC<sub>R</sub>.

## 2.6 ACIDEZ RESIDUAL

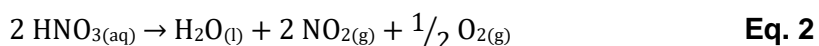
Um estudo minucioso sobre interferências ácidas em técnicas de espectrometria atômica foi publicado pelos pesquisadores Todolí e Mermet (1999). Os autores observaram que grande quantidade de ácido presente nos digeridos pode comprometer o desempenho de equipamentos como ICP OES, assim como acontece com a presença de altos teores de carbono dissolvido (TODOLÍ; MERMET, 1999).

Em relação a algumas propriedades físicas, é sabido que a adição de ácido(s) altera a densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade da solução original. Desta forma, espera-se que os produtos de digestão ácida apresentem comportamento semelhante. Que a elevada acidez no meio possa ocasionar a redução da taxa de aspiração do nebulizador, variação no tamanho das gotas do aerossol, variações no volume da solução a ser transportada para o plasma ou chama e, por consequência, alteração da concentração do elemento em cada gota (TODOLÍ; MERMET, 1999).

A utilização de ácidos concentrados é normalmente indicada para digestão de amostras mais complexas, como polímeros sintéticos. Entretanto, estes produzem digeridos com maiores níveis de acidez, fazendo necessária uma etapa de diluição antes da análise instrumental (KRUG, 2019; TODOLÍ; MERMET, 1999).

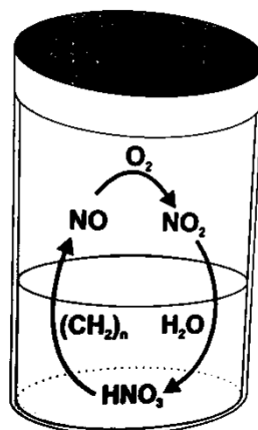
A fim de minimizar ou neutralizar esta fonte de interferência, objetivou-se determinar uma condição ótima para digestão de *chips* de PET que conduzisse aos menores valores de carbono remanescente e de acidez residual, dentre as condições estudadas pelo planejamento de experimentos. Os métodos para dissolução de amostras inorgânicas adotam, majoritariamente, misturas de dois ou três ácidos. Dentre os mais aplicados, podem ser destacados os ácidos nítrico e sulfúrico (KRUG, 2019; TODOLÍ; MERMET, 1999).

O ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , é bastante empregado em digestões devido à sua atuação como ácido forte e agente altamente oxidante. O  $\text{HNO}_3$  concentrado é comumente comercializado em concentrações que variam entre 65 e 69% (m/m), com ponto de ebulição de aproximadamente 121 °C. Ao sofrer decomposição térmica, produz  $\text{NO}_2$  como ilustrado na **Equação 2**, sendo este liberado na forma de um gás marrom (KRUG, 2019).



O  $\text{HNO}_3$  é capaz de oxidar todo os metais, exceto cobre (Cu), mercúrio (Hg), prata (Ag), platina (Pt), pládio (Pd) e ouro (Au). Quando concentrado, provoca a passivação de elementos como Al, B, Cr, Ga, In, Ti, Ca, Mg e Fe e, quando em soluções mais diluídas, a dissolução de elementos como Ca, Mg, Fe, Te e Se (KRUG, 2019). A dissolução utilizando-se soluções diluídas baseia-se no reciclo do ácido nítrico na presença de uma fonte de oxigênio, como ilustrado na **Figura 8**.

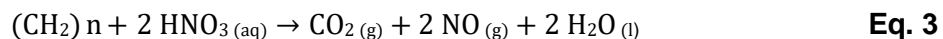
**Figura 8**– Representação do reciclo do  $\text{HNO}_3$  na presença de  $\text{O}_2$ , que acontece durante o processo de oxidação da matéria orgânica ( $\text{CH}_2$ ) n em um frasco fechado. Apenas as espécies diretamente envolvidas neste processo foram ilustradas.



Fonte: (KRUG, 2019)

Neste processo, a matéria orgânica ao ser inicialmente oxidada promove a geração de  $\text{NO}_{(\text{g})}$  (**Equação 3**). Este reage em fase gasosa com o oxigênio presente no meio e produz  $\text{NO}_2_{(\text{g})}$  (**Equação 4**), sendo em seguida absorvido na solução. A interação entre as moléculas de  $\text{NO}_2$  e as de água leva a formação de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HNO}_2$  (**Equação 5**), devido a um processo de desproporcionamento. O  $\text{HNO}_2$  formado é

decomposto em NO<sub>2</sub> e NO (**Equação 6**), e o HNO<sub>3</sub> é novamente disponibilizado para oxidação da matéria orgânica (**Equação 3**), reiniciando um novo ciclo oxidativo (KRUG, 2019).



Matrizes como plantas usadas como forrageiras (ARAÚJO et al., 2002), café em pó (CASTRO et al., 2009), leite e proteína de leite (BIZZI et al., 2011, 2014), fígado e músculo bovino (BIZZI et al., 2010), têm sido satisfatoriamente digeridas pela utilização de soluções diluídas de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (ou outra fonte de oxigênio, como o ar atmosférico dentro dos frascos), produzindo digeridos com baixos teores de acidez e carbono residuais e altos teores de recuperação. Nestes casos, a presença da fonte de oxigênio proporciona o reciclo do ácido nítrico aumentando a eficiência da digestão.

O ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, é um ácido forte, de ação desidratante. Quando concentrado e à quente, torna-se capaz de oxidar a maioria dos metais e degradar quase todos os compostos orgânicos. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado é comercializado à 98% (m/m) e possui o maior ponto de ebulição (335 °C) dentre os ácidos minerais mais comumente utilizados, tornando-se adequado para processos de dissolução que exigem altas temperaturas – mesmo em sistemas abertos (KRUG, 2019).

O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é eficiente na dissolução de óxidos, hidróxidos, carbonatos, diferentes minérios e compostos. Contudo, não é indicado para decomposição de amostras que possuam altos teores de Ca, Ba, Sr e/ou Pb por reagir formando sulfatos insolúveis em água, quando em contato com os mesmos. O ácido diluído, sob aquecimento, pode ser utilizado para converter óxidos, como TiO<sub>2</sub>, em sulfatos solúveis. Por outro lado, para a solubilização de alguns minérios (de Th, Nb e Ta), necessita-se que seja adicionado concentrado. Ademais, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é usado para solubilizar fluoretos metálicos e/ou remover o excesso de HF do meio – após sua utilização para degradação de amostras. Como produto da reação entre fluoretos

metálicos e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ocorre a formação do sulfato metálico correspondente e a liberação do HF gasoso (KRUG, 2019).

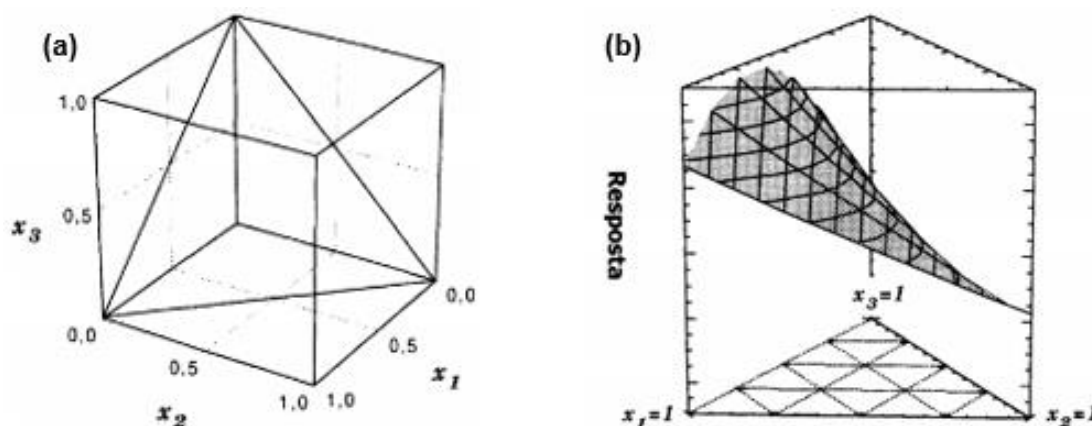
## 2.7 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS

A melhor condição para digestão ácida de amostras de polímeros pode ser obtida pela metodologia de superfície de resposta, através da avaliação da interação entre parâmetros de mistura (digestora) e variáveis operacionais, como tempo e temperatura. Estes parâmetros de interesse podem ser avaliados por dois planejamentos experimentais separados ou em conjunto. Entretanto, cada um destes apresenta vantagens e desvantagens, como será discutido a seguir.

### **Análise dos parâmetros em dois planejamentos:**

Separadamente, a melhor condição entre os parâmetros massa e tempo pode ser avaliada por um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central, onde os níveis +1, 0 e -1 podem ser diretamente substituídos pelos respectivos valores absolutos. Por outro lado, a melhor composição para a mistura digestora pode ser determinada por um planejamento de misturas de três componentes. Diferente do que acontece quando se trabalha com fatores independentes, as propriedades de uma mistura são definidas pelas proporções de seus componentes, de modo que a soma das proporções de todos os componentes da mistura deve ser igual a 100%. Para uma mistura de três componentes, em que as proporções são representadas por  $x_i$ , tem-se a seguinte restrição:  $\sum_1^i X_i = x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , que pode ser representada pela **Figura 9** (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

**Figura 9**– (a) O espaço experimental descrito para um sistema de três fatores independentes abrange todos os pontos dentro do cubo. (b) Por sua vez, o espaço experimental que descreve uma mistura de três componentes é restrito pelos pontos que pertencem ao triângulo



Fonte: Neto, Scarminio e Bruns (2001)

Esta restrição inviabiliza adicionar diretamente os componentes de uma mistura como fatores em um planejamento fatorial ou composto central. Se, para uma mistura ternária hipotética tem-se as faixas dos componentes A (20-70%), B (40-60%) e C (10-50%), e se os componentes A, B e C estiverem ambos em seus níveis +1, a soma das proporções seria 180%, e a restrição aplicada à composição total da mistura seria quebrada, mesmo com uma mistura binária desses componentes. Portanto, esta condição limita o uso em conjunto com planejamentos fatoriais (MORRIS; HUGHES; MARRIOTT, 2003).

Considerado o sistema de estudo, observa-se que mesmo avaliando-se a condição ótima de cada planejamento em paralelo, não seria possível avaliar as interações entre os mesmos. Ou seja, seria uma análise univariada entre os parâmetros dos fatores independentes com os dos fatores dependentes e deixaria de explorar uma grande vantagem do uso do planejamento de experimentos, a possibilidade de avaliar a interação entre os fatores. Não avaliar a interação entre os fatores pode levar a condições que não seriam as ótimas na região modelada, uma vez que efeitos sinérgicos e antagônicos podem estar presentes.

### **Análise dos parâmetros de mistura e de processo em conjunto:**

Para avaliação dos parâmetros de mistura e processo em conjunto pode-se aplicar duas metodologias: análise de planejamento mistura-processo (do inglês, *mixture-process design*) ou utilização de coordenadas esféricas ou polares para

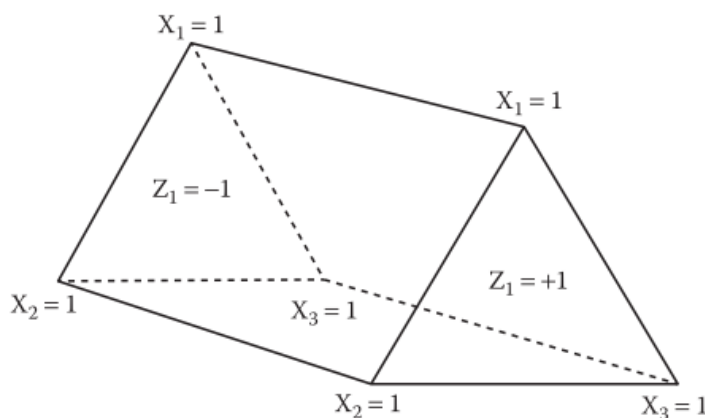
representação da composição da mistura; sendo esta última a abordagem empregada no presente trabalho.

- **Análise de planejamentos de mistura-processo (*mixture-process design*)**

Para avaliação conjunta de um sistema composto por uma mistura de  $q$ -componentes e  $n$ -variáveis de processo, a região experimental deve incluir todas as variáveis envolvidas, e corresponderá a uma região de dimensão  $(q - 1 + n)$  (ANDERSON; WHITCOMB; BEZENER, 2018; CORNELL, 2002).

A descrição de um sistema mais simples, onde foi considerada uma mistura de três componentes ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ) e apenas uma variável de processo em dois níveis ( $z_1 = \pm 1$ ), foi inicialmente proposta por Piepel e Cornell (1987). Neste sistema, a região experimental é definida por um prisma triangular (**Figura 10**) de dimensão 3 ( $3 - 1 + 1$ ).

**Figura 10**– Planejamento de mistura-processo para uma mistura de composição ternária e uma variável de processo.

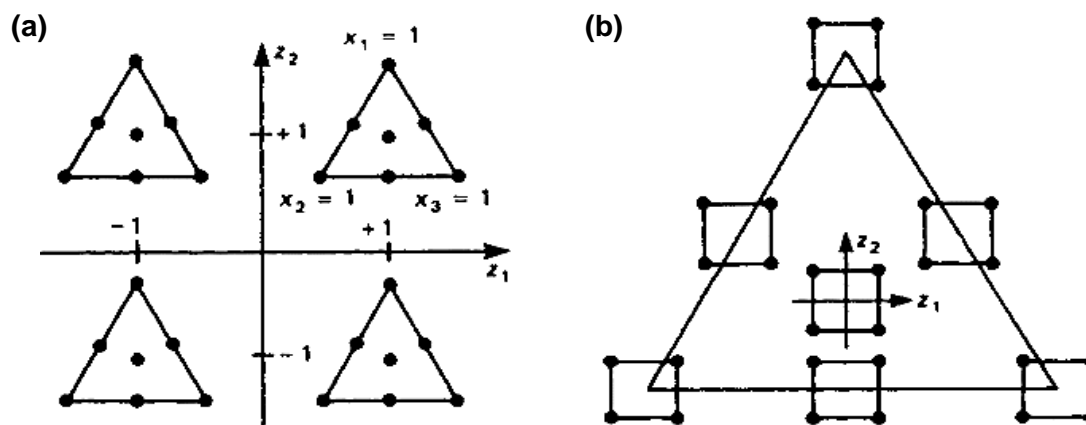


Fonte: (CORNELL, 2002)

Nesta metodologia, a definição dos parâmetros de processo e de mistura permite que em cada ponto da configuração das variáveis de processo seja incluído um planejamento de misturas, ou que em cada composição do planejamento de misturas seja incluído um planejamento fatorial  $2^n$ ; sendo  $n$  o número de variáveis de processo. Esta relação pode ser observada na **Figura 11**, que ilustra os arranjos experimentais possíveis para um sistema de mistura de três componentes ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ) (avaliada por um planejamento centróide simplex) e duas variáveis de processo ( $z_1$  e

$z_2$ ). Ou seja, para  $q=3$  e  $n=2$ ; sendo obtidas 28 combinações de ensaios (CORNELL, 2002).

**Figura 11**– Planejamento de mistura-processo para um sistema composto por uma mistura ternária (avaliada pelo planejamento simplex centroide) e duas variáveis de processo (avaliados pelo planejamento fatorial  $2^2$ ). (a) O planejamento de misturas foi incluído em cada ponto do planejamento fatorial. (b) Em cada composição da mistura foi incluído o planejamento  $2^2$ .



Fonte: (CORNELL, 2002)

A principal limitação ao uso desta metodologia é que o planejamento de mistura-processo não é compatível com alguns softwares de planejamento de experimentos.

- **Representação da fase móvel em coordenadas esféricas ou polares**

A dificuldade no planejamento de alguns experimentos consiste na implementação das variáveis dependentes e independentes em um mesmo sistema. No entanto, Morris e colaboradores (2003) propuseram uma metodologia que permite descrever composições ternárias e quaternárias de fase móvel para sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em termos de coordenadas esféricas ou polares – ao invés de coordenadas retangulares. Tradicionalmente, a descrição da composição destes solventes é feita utilizando-se um planejamento de misturas, mas esta técnica não permite a otimização conjunta de outros fatores (variáveis independentes) igualmente importantes para a eficiência da separação.

As coordenadas esféricas ou polares surgem como uma flexibilização para as faixas dos solventes que podem ser avaliadas na mistura, ainda assim respeitando a condição de que a sua composição total deve ser 100%. Além disso, permitem a

conversão em novos parâmetros que podem ser facilmente aplicados a planejamento fatorial ou compostos centrais, permitindo a otimização conjunta com outras variáveis de processo, como pH, tempo de gradiente e temperatura da coluna (MORRIS; HUGHES; MARRIOTT, 2003).

Morris e colaboradores (2003) descrevem que a composição de uma fase móvel quaternária pode ser relacionada à **Equação 7**, que representa uma esfera no espaço tridimensional. Nesta equação, é possível relacionar cada uma das parcelas à fração de um dos solventes orgânicos e,  $\rho^2$  corresponde à soma destes, **Equações 8, 9 e 10**. Como a fase móvel é constituída por uma mistura dos solventes com a água, determina-se a fração desta última pela relação  $1 - \rho^2$ , **Equação 11**.

$$\rho^2 = \rho^2 \sin^2 \Phi + \rho^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \theta + \rho^2 \cos^2 \Phi \cos^2 \theta \quad \text{Eq. 7}$$

$$\text{Solvente A} = \rho^2 \sin^2 \Phi \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{Solvente B} = \rho^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \theta \quad \text{Eq. 9}$$

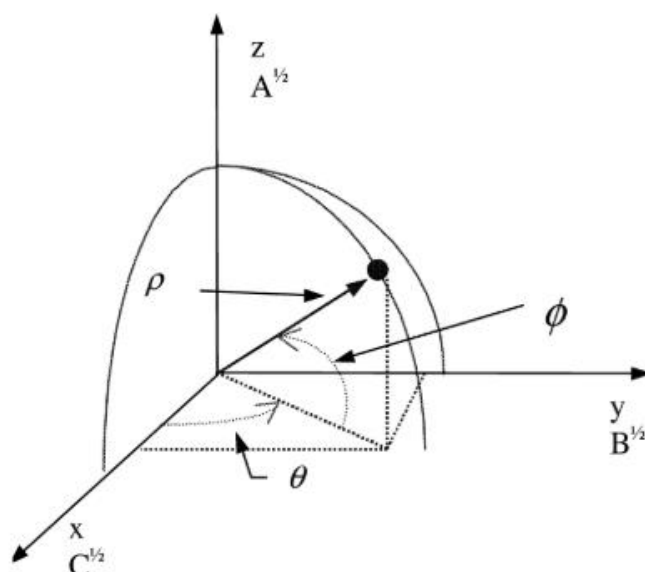
$$\text{Solvente C} = \rho^2 \cos^2 \Phi \cos^2 \theta \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{Água} = 1 - \rho^2 \quad \text{Eq. 11}$$

A escolha do raio ( $\rho$ ) e ângulos ( $\Phi$  e  $\theta$ ), na **Equação 7**, permite a localização de um ponto qualquer na esfera. No entanto, para garantir sentido físico à representação da composição da fase móvel, foram feitas algumas ressalvas; a faixa dos ângulos  $\Phi$  e  $\theta$  foi limitada entre os ângulos 0 e 90° (ou de 0 a  $\pi/2$  rad) (**Figura 12**). Esta restrição faz com que sejam encontrados apenas valores positivos para as proporções de cada solvente, ou até mesmo o valor nulo.



**Figura 12**– Representação, em coordenadas esféricas, de uma esfera de raio  $\rho$  no espaço tridimensional. A região experimental selecionada permite que, ao serem decodificadas, sejam obtidas proporções dos solventes com sentido físico.



Fonte: Morris, Hughes e Marriott (2003)

Na **Figura 12**, observa-se a representação de um dos solventes orgânicos em cada eixo, de modo que a composição da fase móvel quaternária é representada por  $z^2$  (solvente A),  $y^2$  (solvente B) e  $x^2$  (solvente C) e  $1 - \rho^2$  (fração de água).

Adicionalmente, Morris e colaboradores (2003) introduzem uma facilidade na interpretação dos parâmetros esféricos ao considerarem que  $\Phi$  varie do plano xy em sentido ao eixo z-positivo – pois na notação convencional, é adotado o sentido oposto para a variação deste ângulo. Nesta condição, quando  $\Phi = 0 \text{ rad}$ , a proporção para o solvente A também será zero.

Ao considerar que o parâmetro  $\rho^2$  possa apenas assumir valores entre 0 e 1, a restrição mais crítica aplicada à composição das misturas pode ser satisfeita, e a soma das proporções dos quatro componentes se iguala a 1 (ou 100%).

A descrição de uma fase móvel ternária segue o mesmo princípio, no entanto são utilizadas coordenadas polares. A composição da fase móvel passa a ser relacionada a apenas dois parâmetros ( $r$  e  $\theta$ ) e a **Equação 12** descreve um círculo no plano xy. De maneira análoga, cada termo desta equação descreve a composição de um dos solventes orgânicos, **Equações 13 e 14**, a soma destes é representada por  $r^2$ , e a proporção de água na mistura definida como a **Equação 15**.

$$r^2 = r^2 \sin^2 \theta + r^2 \cos^2 \theta$$

**Eq. 12**

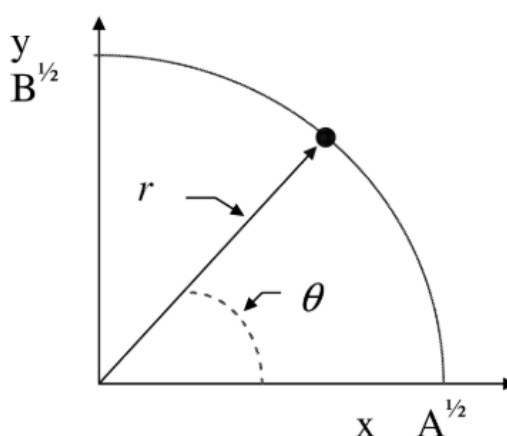
$$\text{Solvente A} = r^2 \sin^2 \theta \quad \text{Eq. 13}$$

$$\text{Solvente B} = r^2 \cos^2 \theta \quad \text{Eq. 14}$$

$$\text{Água} = 1 - r^2 \quad \text{Eq. 15}$$

Para que fossem obtidos valores positivos (ou nulos) para as proporções,  $\theta$  foi limitado a uma faixa de 0 a 90° (ou de 0 a  $\pi/2$  rad), como ilustrado pela **Figura 13**.

**Figura 13**– Representação em coordenadas polares de um círculo de raio  $r$  no plano  $xy$ . A região experimental selecionada permite que, ao serem decodificadas, sejam obtidas proporções dos solventes com sentido físico.



Fonte: Morris, Hughes e Marriott (2003)

A representação em coordenadas esféricas permite que, para uma fase móvel quaternária, possam ser atribuídos os níveis +1 e -1 para os parâmetros  $\rho$ ,  $\Phi$  e  $\theta$  e da mesma forma, esses níveis podem ser atribuídos aos parâmetros  $r$  e  $\theta$ , no caso de uma composição ternária. A interdependência de volume dos componentes da mistura é então mascarada e os novos parâmetros gerados podem, finalmente, ser implementados como fatores em planejamentos fatoriais, compostos centrais, permitindo serem otimizados simultaneamente com outras variáveis de interesse (MORRIS; HUGHES; MARRIOTT, 2003).

Teglia e colaboradores (2014) determinaram, através do método de CLAE - UV, ácido retinóico em plasma e simultaneamente informações sobre seus isômeros. Neste trabalho foi utilizado um planejamento composto central para otimização de três fatores: (1) composição da fase móvel, (2) razão de fluxo e (3) temperatura da coluna. A otimização simultânea destes foi possível porque a composição da fase móvel *acetonitrila / metanol / água* foi descrita em termos de coordenadas polares para que

fosse analisado simultaneamente com o fluxo e a temperatura da coluna. Neste trabalho, foram selecionadas quatro variáveis de resposta: (1) Área abaixo do pico, (2) quantidade de picos, (3) tempo de análise e (4) resolução entre o pico principal e o seguinte, que foram otimizadas pela função multiresposta de desejabilidade.

### 2.7.1 O planejamento composto central

Dentre as técnicas de otimização, o planejamento composto central (CCD, do inglês *Central Composite Design*) é amplamente utilizado para gerar superfícies de resposta, sobretudo em modelos com interação quadrática ou de ordem superior (BOX; DRAPER, 1987; OEHLERT, 2000).

Os modelos quadráticos são aplicados para descrever uma região de curvatura na superfície de resposta. Pois, nestas situações, um modelo linear já não é mais satisfatório. A diferença entre um modelo linear e um modelo quadrático pode ser observada nas **Equações 16 e 17** onde, para um planejamento aplicado a dois fatores ( $x_1$  e  $x_2$ ), o modelo quadrático apresenta a inclusão de outros dois termos quadráticos ao modelo linear inicial.

$$\text{Modelo linear: } \hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad \text{Eq. 16}$$

$$\text{Modelo quadrático: } \hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad \text{Eq. 17}$$

Um planejamento composto central de K fatores é formado por pontos fatoriais, axiais e pontos centrais; podendo ser dividido em três partes. Na parte fatorial estarão presentes os pontos de um planejamento  $2^k$ , com seus níveis codificados em -1 e +1. A parte axial (ou em estrela) corresponde a  $2k$  pontos, em que cada ensaio terá apenas uma coordenada de valor  $\alpha$  ou  $-\alpha$ , e as demais serão nulas. A terceira parte consiste de pontos centrais, onde todos os fatores estarão em seus respectivos níveis 0 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O planejamento em estrela é uma forma tradicionalmente adotada para ampliação de um planejamento, de forma a estimar termos quadráticos com o aumento do número de níveis avaliados. Para gerar os pontos axiais (ou em estrela) basta acrescentar ao planejamento anterior um planejamento idêntico, porém rotacionado de  $45^\circ$  da orientação inicial. Desta forma, serão obtidos novos pontos,

que estarão a uma distância  $r$  do ponto central (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A respeito das coordenadas axiais, a variável  $\alpha$  normalmente assume valores entre 1 e  $\sqrt{k}$ . Quando  $\alpha = \sqrt{k}$ , são obtidos pontos localizados a uma distância  $\sqrt{k}$  do ponto central, de forma que os pontos fatoriais e axiais ficam sobre uma mesma circunferência de raio  $\sqrt{k}$  (se originados de um planejamento de  $k=2$ ) ou sobre uma (hiper) esfera (se originados de um planejamento com  $k > 2$ ). Ao selecionar  $\alpha = \sqrt{k}$ , posiciona-se os pontos axiais mais distantes do ponto central a cada vez que aumenta o número de fatores no planejamento e, portanto, se deixa de avaliar regiões mais internas na região experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Por outro lado, quando  $\alpha = 1$ , aplica-se uma restrição aos pontos axiais de modo que estes serão centrados nas faces do (hiper)cubo que define a parte cúbica (ou fatorial) do planejamento. Esta escolha é vantajosa quando por algum motivo experimental o espaço deve ser restringido aos níveis -1 e +1 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

### 2.7.2 Função desejabilidade para otimização de respostas conjuntas

Em 1980, Derringer e Suich propuseram uma alternativa para a otimização simultânea de várias respostas, a partir de uma função definida como desejabilidade (do inglês, *desirability*). Otimização simultânea significa que, através desta função é possível converter cada resposta individual – obtida pela avaliação de todos os fatores envolvidos – em uma única função, a fim de obter parâmetros otimizados para todas as respostas ao mesmo tempo.

O método consiste na atribuição de desejabilidades individuais ( $d_i$ ), sendo estes valores restritos ao intervalo de 0 a 1. O valor  $d_i = 0$  classifica uma resposta como inaceitável enquanto que, quanto mais próximo do valor um, mais desejável ela se torna. Por fim, a desejabilidade de cada uma das  $m$ -respostas pode ser combinada em uma média geométrica, para produzir a desejabilidade global ( $D$ ) (**Equação 18**), reduzindo o problema à otimização de uma única resposta.

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad \text{Eq. 18}$$

A resposta de interesse consiste na maximização de  $D$  e, para isto, faz-se necessária a seleção de níveis para os fatores, de modo que a função alcance o valor mais próximo de um. Por outro lado, se apenas uma das respostas individuais for indesejável,  $D$  será anulada.

Para uma resposta ( $\hat{y}$ ) de valor alvo ( $A$ ) pertencente à faixa de limite inferior ( $LI$ ) e limite superior ( $LS$ ), a função desejabilidade será descrita pelas **Equações 19 e 20**,

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LI}{A - LI} \right)^s, \text{ para } LI \leq \hat{y} \leq A \quad \text{Eq. 19}$$

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LS}{A - LS} \right)^t, \text{ para } A \leq \hat{y} \leq LS \quad \text{Eq. 20}$$

com o intervalo restrito de 0 à 1. Os expoentes ( $s$ ) e ( $t$ ) relacionam a importância de cada desejabilidade e, quanto maior(es) for(em), mais rápida será a redução da desejabilidade à medida que a resposta,  $\hat{y}$ , se afaste do valor alvo,  $A$  (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; WU; HAMADA, 2011). Assim, a função desejabilidade permite também otimizar respostas com diferentes níveis de importância.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para decomposição das amostras de *chips* de PET foi utilizado um sistema digestor por radiação micro-ondas modelo Start D (Milestone, Sorisole, Itália) com cavidade para 10 frascos de Teflon® (volume de uso indicado de 8 a 12 mL), potência máxima de 1200 W e equipado com sensor de temperatura.

A determinação da concentração dos elementos de interesse foi realizada por meio de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca Perkin Elmer modelo Optima 7000 DV, para os quais foram utilizados os seguintes comprimentos de onda: Na (589,592 nm); Co (228,616 nm); Mg (285,213 nm), Ca (317,933 nm), Ba (233,527 nm); Cd (228,802 nm); Pb (220,353 nm), B (249,677 nm); Zn (206,200 nm); P (213,617 nm) e C (193,030 nm).

O equipamento foi operado em configuração axial; sistema de detectores de estado sólido CCD; sistema ótico purgado com argônio; ótica Echelle. A faixa de comprimento de onda foi de 160 a 900 nm. O sistema de introdução de amostra emprega câmara Scott e nebulizador fluxo cruzado (Optima 7000 DV ICP-OES *Specifications*). As condições operacionais estão descritas na **Tabela 2**.

**Tabela 2**– Parâmetros operacionais do ICP OES.

Parâmetros	
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,8
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Taxa de aspiração da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	1,0
Replicatas	3
Nebulizador	Fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Scott
Vista de observação do plasma	Axial

Para elaboração do planejamento das digestões ácidas, pela metodologia de superfície de resposta, foi utilizado o software *Statgraphics Centurion XV*.

### 3.2 MATERIAIS E REAGENTES

As vidrarias, ponteiras e frascos utilizados para a realização dos experimentos foram descontaminados em banho de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por um período de 24 h, sendo posteriormente lavados com água purificada pelo sistema Milli-Q (resistividade 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C, Direct- Q® 3 UV, Milli-Q, Millipore, Molsheim, França). A água purificada pelo sistema Milli-Q foi ainda utilizada no preparo e diluição de todas as soluções de interesse.

Para digestão das amostras de *chips* de PET foram utilizados os seguintes reagentes:  $\text{HNO}_3$  P.A (Merck, Darmstadt, Alemanha),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A (Merck, Darmstadt, Alemanha) e HCl (Dinâmica, São Paulo, Brasil).

Para determinação dos teores de carbono remanescente foi realizada uma curva analítica com D-glicose anidra P.A (Synth, São Paulo, Brasil) nas concentrações 100; 500; 1.000; 2.500 e 5.000  $\text{mg L}^{-1}$  de carbono, a partir de diluições de uma solução estoque de 50 000  $\text{mg L}^{-1}$  de carbono (equivalente a 5% de carbono). Essas concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$  correspondem a uma curva analítica com os teores 0,01; 0,05; 0,1; 0,25 e 0,5% de carbono, respectivamente.

A partir das diluições apropriadas de uma solução padrão multielementar de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (Merck Certipur, Darmstadt, Alemanha), foi preparada uma curva analítica nas concentrações 0,001; 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1,1  $\text{mg L}^{-1}$  para determinação dos analitos Na, Co, Mg, Ba, Ca, Cd, B, Pb e Zn. Para determinação de P foi preparada uma curva analítica nas concentrações 0,001; 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1,1  $\text{mg L}^{-1}$  do padrão monoelementar de fósforo (SpecSol, São Paulo, Brasil).

### 3.3 AMOSTRAS

Foram utilizadas 11 amostras distintas de *chips* de PET provenientes de uma empresa de fabricação de plásticos do estado de Pernambuco, sendo cada uma destas proveniente de diferentes processamentos. As amostras foram codificadas

pelas letras de A à K, dentre elas algumas especificações foram disponibilizadas, como mostra a **Tabela 3**.

**Tabela 3**– Características das resinas de PET analisadas.

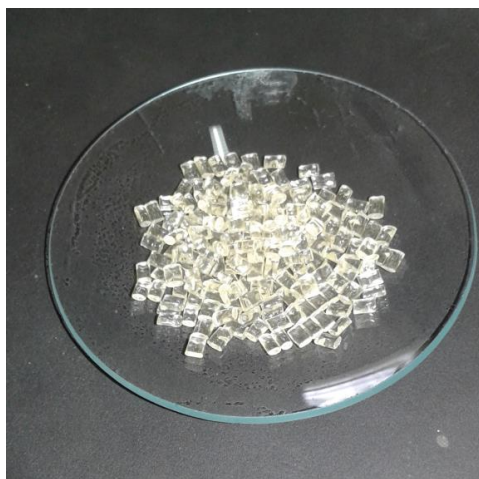
Codificação das resinas	Informações disponibilizadas pelo fornecedor
<b>A</b>	Sem adição de acetato de cobalto
<b>B</b>	Adição de 395 g de acetato de cobalto por batelada**
<b>C</b>	Adição de 395 g de acetato de cobalto por batelada**
<b>D</b>	Adição de 790 g de acetato de cobalto por batelada**
<b>E</b>	Adição de 790 g de acetato de cobalto por batelada**
<b>*F</b>	PET homopolímero para filme
<b>*G</b>	Processo descontínuo de polimerização (PDP)
<b>H</b>	Informação não disponibilizada
<b>I</b>	Processo contínuo de polimerização (PCP)
<b>J</b>	Resina 12% isoftálica, para filme
<b>K</b>	PET reciclado, sem glicol

\*F – Resina inicialmente utilizada nos testes preliminares de digestão. Foram disponibilizadas aproximadamente 24g da amostra; \*G – Esta resina foi utilizada para os ensaios do planejamento experimental, por ser uma das mais difíceis de digerir nos testes iniciais e por apresentar maior massa de amostra disponível, aproximadamente, 273 g. \*\*Cada batelada tem, aproximadamente, 1300 kg do polímero.

Todos os experimentos foram conduzidos com as amostras ainda em formato de *chip* (**Figura 14**), a fim de evitar possíveis contaminações das amostras. Assim, uma vez que não é possível aumentar a área superficial da resina, é requerida uma maior eficiência do processo de digestão da amostra.



**Figura 14**– Chips de PET.



Fonte: A autora (2019)

### 3.4 TESTES DE DIGESTÃO DE CHIPS DE PET

Os testes preliminares foram realizados em triplicata e aplicados, a princípio, apenas com a amostra **F** – a primeira amostra disponibilizada para estudo. Estes testes tiveram como objetivo a determinação de uma condição – escolha de reagentes e programa de aquecimento – que fornecesse uma degradação completa da amostra. A eficiência da degradação das amostras de teste foi, por sua vez, avaliada por inspeção visual como sendo a que gerou um digerido límpido, sem a presença de resíduos sólidos.

- Teste 1

Foi feita uma adaptação da nota técnica para digestão de polímeros do digestor modelo Ethos UP (*“Using Microwave Sample Prep to Determine Trace Metals Analysis in Polymer Matrices Digestion of Polymer Samples Using the Milestone Ethos UP”*) no intuito de avaliar as condições de digestão sugeridas. A potência de 1800 W, sugerida pela nota técnica, foi reduzida à potência de 1200 W – potência máxima do modelo Start D, Milestone – e as demais condições são mostradas no **Quadro 5**. O volume total de ácido em cada reator foi de 10 mL.

**Quadro 5**– Condições experimentais para o Teste 1 de digestão de amostras de *chips* de PET.

<b>Amostra</b>	Cerca de 300 mg de <i>chip</i> da resina <b>F</b>
<b>Reagente digestor</b>	10 mL de HNO <sub>3</sub> 65%
<b>Programa de aquecimento</b>	20 min; 210 °C; 1200 W 10 min; 210 °C; 1200 W
<b>Resfriamento</b>	20 min

- Teste 2

Neste teste foram utilizadas condições mais brandas em relação ao teste anterior; sendo empregada uma menor massa de resina e temperatura de aquecimento mais baixa, como descrito no **Quadro 6**. O volume total de ácido em cada reator foi de 10 mL.

**Quadro 6**– Condições experimentais para o Teste 2 de digestão de amostras de *chips* de PET

<b>Amostra</b>	Cerca de 100 mg de <i>chip</i> da resina <b>F</b>
<b>Reagente digestor</b>	10 mL de HNO <sub>3</sub> 65%
<b>Programa de aquecimento</b>	20 min; 160 °C; 600 W 10 min; 160 °C; 600 W
<b>Resfriamento</b>	20 min

- Teste 3

Neste teste foi utilizada uma mistura digestora resultante da combinação dos ácidos nítrico e clorídrico, como já citado por alguns trabalhos que envolvem a digestão de embalagens de PET (GOODLAXSON; CURTZWILER; VORST, 2018) e outros polímeros (PEREIRA *et al.*, 2011) para posterior determinação elementar por técnicas como ICP OES e/ou ICP MS.

Aqui foram testados, com adaptação, os parâmetros de digestão descritos por Pereira e colaboradores (2011), que empregou sistema digestor Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) equipado com tubos de quartzo e temperatura fixa de 280 °C. Na adaptação deste método, ao sistema digestor Start D – Milestone equipado com tubos de Teflon, foi selecionada a temperatura de 260 °C – temperatura máxima

sugerida para o modelo Start D. As condições finais utilizadas encontram-se descritas no **Quadro 7**. O volume total de ácido em cada reator foi de 8 mL.

**Quadro 7**– Condições experimentais para o Teste 3 de digestão de amostras de *chips* de PET

<b>Amostra</b>	Cerca de 300 mg de <i>chip</i> da resina <b>F</b>
<b>Mistura digestora</b>	7 mL de HNO <sub>3</sub> 65% + 1 mL HCl conc.
<b>Programa de aquecimento</b>	15 min; 260 °C; 800 W 15 min; 260 °C; 800 W
<b>Resfriamento</b>	20 min

- Teste 4

O procedimento indicado pelo manual de aplicação para os rotores do microondas Milestone Start D (“SK-10 High Pressure Rotor Application Book”, [s.d.]) foi utilizado como referência para este teste, porém foi feita uma adaptação na mistura digestora sugerida. No procedimento original é sugerida a adição de 3 mL de ácido fluobórico, HBF<sub>4</sub>, além da combinação dos ácidos sulfúrico e nítrico, produzindo um volume total de 12 mL de ácido concentrados em cada reator. No entanto, o presente teste foi conduzido sem a presença do ácido fluobórico, por este ser corrosivo e altamente tóxico por inalação, ingestão ou contato com a pele (RESIMAPI PRODUTOS *et al.*, 2012). Desta forma, o volume total de ácido em cada reator foi de 9 mL, estando ainda em acordo com os limites de volume permitidos pela especificação do equipamento. As condições são mostradas no **Quadro 8**.

**Quadro 8**– Condições experimentais para o Teste 4 de digestão de amostras de *chips* de PET.

<b>Amostra</b>	Cerca de 250 mg de <i>chip</i> de PET
<b>Mistura digestora</b>	5 mL de HNO <sub>3</sub> 65% + 4 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%.
<b>Programa de aquecimento</b>	20 min; 220 °C; 1200 W 15 min; 220 °C; 1200 W
<b>Resfriamento</b>	20 min

Este teste foi aplicado à resina *F* e demais amostras de PET, totalizando a digestão das 11 amostras citadas neste trabalho (amostras *A* à *K*).

- Teste 5

As condições de aquecimento descritas no Teste 4 foram mantidas e novamente aplicadas a todas as amostras (resina *A* à *K*), com o objetivo de reduzir a massa da amostra empregada anteriormente. Portanto, foram utilizados aproximadamente 125 mg de chip de PET ao invés de 250 mg, como descrito no **Quadro 9**. O volume total de ácido em cada reator foi de 9 mL.

**Quadro 9**– Condições experimentais para o Teste 5 de digestão de amostras de *chips* de PET

<b>Amostra</b>	Cerca de 125 mg de <i>chip</i> de PET
<b>Mistura digestora</b>	5 mL de HNO <sub>3</sub> 65% + 4 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%.
<b>Programa de aquecimento</b>	20 min; 220 °C; 1200 W 15 min; 220 °C; 1200 W
<b>Resfriamento</b>	20 min

Nas condições em que ao menos um digerido, dentre as respectivas repetições, apresentou-se límpido, o procedimento de digestão foi repetido (novamente em triplicata). Todas as observações foram registradas.

Todos os produtos de digestão, incluindo os brancos de cada teste, foram transferidos para tubos tipo Falcon de 50 mL e o volume final dos digeridos foi aferido para 30 mL pela adição de água Milli-Q, sendo mantidos à temperatura ambiente para análises posteriores.

Nas condições em que foram obtidos digeridos com a presença de resíduos, estes foram deixados em repouso por aproximadamente 1h. Em seguida, os sobrenadantes foram cuidadosamente aspirados – com o auxílio de pipetas – e transferidos para outros tubos Falcon, antes da análise elementar.

### 3.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS

O planejamento de experimentos pela metodologia de superfícies de resposta foi construído através de um planejamento composto central  $2^4$  com rotação de face centrada ( $\alpha = 1$ ), e quatro repetições do ponto central, para avaliação dos efeitos dos fatores: massa, tempo de digestão,  $r$  e  $\theta$ , em 28 ensaios. Para isto, foi utilizado o software *Statgraphics Centurion XV*. É importante destacar que os ensaios do planejamento foram aplicados à resina **G**.

Os níveis de estudo de cada fator foram os seguintes: massa de *chip* utilizada (100, 175 e 250 mg), tempo de aquecimento após 20 minutos iniciais de aquecimento (10, 15 e 20 min),  $r$  (60 a 100%) e  $\theta$  (0,886 a 1,25 rad). Esses valores foram obtidos a partir dos testes de digestão feitos neste trabalho. Os parâmetros  $r$  e  $\theta$  permitem a conversão para coordenadas polares e avaliar a composição da solução digestora ternária; onde  $r$  representa a quantidade total de ácidos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) utilizada, e  $\theta$  é um parâmetro que fornece a proporção entre os mesmos. A transformação da dimensão usando as coordenadas esféricas foi usada como uma estratégia de incluir no planejamento simultaneamente parâmetros de fatores independentes e de mistura, possibilitando assim a análise da interação entre esses fatores.

O planejamento foi aplicado no intuito de se determinar uma condição ótima para a digestão de *chips* de PET e permitir a determinação dos teores dos elementos Na, Co, Mg, Ca, Ba, Cd, Pb, B, Zn e P nas amostras.

A eficiência da digestão é, experimentalmente, avaliada por baixos teores de carbono e acidez residuais (KRUG, 2019), de modo que a condição de mínimo para estes dois fatores simultaneamente foram matematicamente estabelecidas pela função de desejabilidade.

Após determinação da condição ótima, foram realizadas mais quatro repetições da digestão nesta condição, para validação da superfície de resposta ao comparar o resultado obtido pelo planejamento com o obtido experimentalmente levando em consideração um intervalo de confiança de 95%. Por fim, a condição ótima foi aplicada às demais resinas de PET. Na **Tabela 4** estão listados os parâmetros experimentais após conversão de  $r$  e  $\theta$ . Todos os experimentos foram feitos de forma aleatória e em duplicata, buscando reduzir fontes de variações sistemáticas.

**Tabela 4**– Matriz de planejamento composto central para os fatores massa, tempo,  $r$  e  $\theta$ . As coordenadas polares foram, posteriormente, decodificadas em termos da composição da mistura digestora através da relação das **Equações 13 – 15**.

Ensaio	Fatores codificados				Fatores decodificados				Composição da mistura digestora (%)**			
	Massa (mg)	*Tempo (min)	$r$ (%)	$\theta$ (rad)	Massa (mg)	Tempo* (min)	$r$ (%)	$\theta$ (rad)	H <sub>2</sub> O (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Total (%)
1	-1	-1	-1	-1	100	10	100	0,886	0	60	40	100
2	1	-1	-1	-1	250	10	100	0,886	0	60	40	100
3	-1	1	-1	-1	100	20	100	0,886	0	60	40	100
4	1	1	-1	-1	250	20	100	0,886	0	60	40	100
5	-1	-1	1	-1	100	10	60	0,886	40	36	24	100
6	1	-1	1	-1	250	10	60	0,886	40	36	24	100
7	-1	1	1	-1	100	20	60	0,886	40	36	24	100
8	1	1	1	-1	250	20	60	0,886	40	36	24	100
9	-1	-1	-1	1	100	10	100	1,250	0	90	10	100
10	1	-1	-1	1	250	10	100	1,250	0	90	10	100
11	-1	1	-1	1	100	20	100	1,250	0	90	10	100
12	1	1	-1	1	250	20	100	1,250	0	90	10	100
13	-1	-1	1	1	100	10	60	1,250	40	54	6	100
14	1	-1	1	1	250	10	60	1,250	40	54	6	100
15	-1	1	1	1	100	20	60	1,250	40	54	6	100
16	1	1	1	1	250	20	60	1,250	40	54	6	100
17	-1	0	0	0	100	15	80	1,068	20	61	19	100
18	1	0	0	0	250	15	80	1,068	20	61	19	100
19	0	-1	0	0	175	10	80	1,068	20	61	19	100
20	0	1	0	0	175	20	80	1,068	20	61	19	100
21	0	0	-1	0	175	15	100	1,068	0	77	23	100
22	0	0	1	0	175	15	60	1,068	40	46	14	100
23	0	0	0	-1	175	15	80	0,886	20	48	32	100
24	0	0	0	1	175	15	80	1,250	20	72	8	100
25	0	0	0	0	175	15	80	1,068	20	61	19	100
26	0	0	0	0	175	15	80	1,068	20	61	19	100
27	0	0	0	0	175	15	80	1,068	20	61	19	100
28	0	0	0	0	175	15	80	1,068	20	61	19	100

\*Tempo após 20 min de aquecimento; \*\* Volume total 10 mL.

### 3.6 ANÁLISE ELEMENTAR NOS DIGERIDOS DO PLANEJAMENTO

A análise elementar nos digeridos foi realizada empregando a técnica analítica ICP OES. Para a determinação dos analitos Na, Co, Mg, Ca, Ba, Cd, B, Pb, e Zn foi utilizada uma curva de calibração do padrão multielementar e uma curva monoelementar de fósforo. A curva monoelementar foi utilizada no intuito de anular

uma suspeita de possível interferência nas determinações de fósforo nas amostras, devido a flutuações observadas nas concentrações deste elemento nas amostras de teste.

### 3.7 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO PARA ANÁLISE ELEMENTAR

#### Linearidade

A linearidade da curva analítica de cada elemento foi determinada pelo ajuste por mínimos quadrados (BRASIL, 2017), calculado pelo software da Microsoft (Excel).

#### Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração do analito que pode ser detectada em torno de um nível de confiança conhecido, sendo calculado pela **Equação 21** (BRASIL, 2017; HOLLER; SKOOG; CHOUC, 2009).

$$LD = \frac{3 \times S_b}{m} \quad \text{Eq. 21}$$

Nesta equação,  $S_b$  corresponde ao desvio-padrão do branco analítico ( $n = 3$ ) enquanto que  $m$  corresponde ao coeficiente angular da curva analítica de cada elemento.

Por sua vez, o limite de quantificação (LQ), corresponde à menor concentração do analito na qual medidas quantitativas podem ser feitas com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas. Os valores de LQ são determinados pela **Equação 22**.

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{m} \quad \text{Eq. 22}$$

#### Desvio padrão relativo (DPR%)

Para demonstração da precisão calcula-se a dispersão dos resultados pelo desvio padrão relativo conforme a **Equação 23**, em que  $s$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a concentração média determinada (BRASIL, 2017; HOLLER; SKOOG; CHOUC, 2009).

$$\text{DPR}\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 23}$$

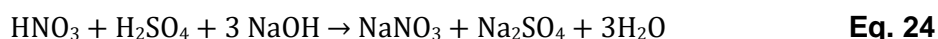
### 3.8 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DIGESTÃO: DETERMINAÇÃO DE TEORES DE CARBONO E ACIDEZ

Conforme já mencionado, a eficiência da digestão de amostras orgânicas é avaliada pelos parâmetros conteúdo de carbono residual (RCC, do inglês *Residual Carbon Content*) e acidez residual (KRUG, 2019).

O teor de carbono remanescente ( $\text{MCR}$ ) foi determinado por ICP OES, utilizando-se a linha de emissão do carbono de 193,030 nm e uma curva de calibração de D-glicose anidra, na faixa de concentração de 100 a 5.000 mg L<sup>-1</sup> de carbono. Em contrapartida, não foi possível determinar a massa de carbono original empregando um analisador elementar, devido a uma limitação técnica (falta do reagente óxido de tungstênio,  $\text{WO}_3$ ). Portanto, o parâmetro de resposta foi o carbono orgânico dissolvido.

Por outro lado, a acidez dos digeridos diluídos (volume final de 30 mL) foi determinada por meio da titulometria de neutralização ( $n=3$ ), pois valores de acidez superiores a 10% (v/v) não são aceitos para análises por técnicas espectrométricas, como ICP MS e ICP OES (KRUG, 2019). Para esta determinação, foram transferidos (para erlenmeyers de 25 mL) 100  $\mu\text{L}$  de cada digerido diluído e feita a adição de 1 mL de água ultrapura. Em cada um dos frascos, foram adicionadas duas gotas de solução de fenolftaleína 1,0 % ( $\text{m v}^{-1}$ ), que atuou como indicador visual. Por fim, as soluções ácidas foram tituladas com uma solução padronizada de NaOH 0,100 mol L<sup>-1</sup> (GUIDA et al., 2016).

As concentrações das soluções ácidas (mol L<sup>-1</sup>) listadas nos resultados foram calculadas considerando a **Equação 24** e a seguinte relação no equilíbrio:



2 mols de ácido = 3 mols de NaOH

$$\frac{M_{(\text{ácido})}V_{(\text{ácido})}}{2} = \frac{M_{(\text{base})}V_{(\text{base})}}{3}$$



No entanto, a nova diluição da alíquota do digerido – em 1 mL de água para fins de titulação – deve ser considerada no cálculo da molaridade final. Esta relação é expressa pelo fator de diluição,  $f$ , na **Equação 25**.

$$f = \frac{V_{(titulado)}}{V_{(aliquota\ do\ digerido\ final)}} = \frac{1,1\ mL}{0,1\ mL} = 11 \quad \text{Eq. 25}$$

E, portanto, as concentrações ( $\text{mol L}^{-1}$ ) dos digeridos podem ser determinadas.

$$M_{(digerido)} = \frac{2 \times f \times M_{(base)} \times V_{(base\ gasto\ na\ titulação)}}{3}$$

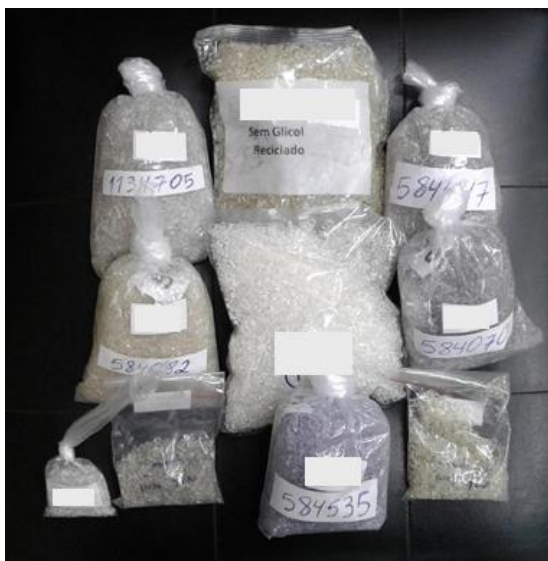
$$M_{(digerido)} = \frac{2 \times 11 \times 0,100M \times V_{(base\ gasta\ na\ titulação, em\ mL)}}{3}$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar a discussão sobre as condições de digestão avaliadas para resinas de PET, alguns esclarecimentos precisam ser feitos sobre as amostras empregadas neste trabalho e o motivo destas serem utilizadas ainda em formato de *chip*.

Ao todo, foram disponibilizadas frações de 11 (onze) resinas PET submetidas a diferentes processamentos – presença ou ausência de determinados reagentes durante a síntese, finalidade do produto ou mesmo reciclagem – cujas informações cedidas pelo fornecedor encontram-se listadas na **tabela 3** (página 55). As resinas apresentavam diferença sutil na tonalidade (os tons variavam do lilás ao amarelo) e granulometria, até mesmo dentro da mesma amostra. A faixa de massa das resinas disponíveis variou entre 10 g e 287 g (**Figura 15**).

**Figura 15**– Chips de PET fornecidos para a execução do trabalho.



Fonte: A autora (2019)

Vale salientar que os testes preliminares foram conduzidos, à princípio, com a resina *F* pelo fato desta ter sido uma das primeiras amostras recebidas. Já os ensaios do Planejamento foram realizados empregando a amostra *G*, devido à maior disponibilidade da amostra e por ser a que resultou em uma digestão ineficiente frente ao *Teste 4*.

Por sua vez, as resinas foram digeridas assim como foram fornecidas, a fim de evitar a contaminação metálica proveniente da utilização de lâminas ou moinhos **Tabela 1** (página 34) – para redução da granulometria dos chips.

## 4.1 TESTES PRELIMINARES

### 4.1.1 Avaliação da eficiência do sistema digestor

Inicialmente, foram realizados os seguintes testes para avaliar a real eficiência do equipamento:

#### 1) Eficiência do sensor de temperatura:

O sensor de temperatura foi inserido em um béquer de vidro contendo 1L de água, sem aquecimento (o suficiente para que a parte metálica do sensor estivesse completamente submersa). Foi aferida a temperatura da água utilizando o sensor de temperatura do equipamento e, paralelamente, utilizando-se um termômetro digital. As temperaturas coincidiram em 26 °C.

#### 2) Eficiência da potência:

O mesmo béquer de vidro contendo 1L de água foi posicionado no centro do digestor (após retirada dos rotores) com a presença do sensor de temperatura, em contato com a água. Foi iniciada a seguinte programação no equipamento: 1min; 1200W (potência máxima).

Foi aferida a temperatura antes (34 °C) e após o aquecimento (51 °C). Aplicando a fórmula  $(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) \times 70$  foi determinada a potência do equipamento em 1190 W. Observou-se que a potência real estava dentro do limite esperado (1200 W  $\pm$  10%). Este procedimento foi realizado em duplicata.

A motivação para a realização destes testes foi verificar se o equipamento estava de fato apto para realizar a digestão das amostras de polímeros. Por se tratar de uma matriz complexa, o esperado é que fossem necessárias condições mais extremas de pressão e temperatura para sua degradação.

O teste constatou que o equipamento se encontrava habilitado para uso, no entanto, a tampa que acondicionava o sensor de temperatura deveria ser substituída por outra de modelo mais apropriado. Após substituição da referida tampa foi realizado o Teste 2 de digestão, utilizando uma menor massa da resina de PET, na tentativa de serem obtidos digeridos sem resíduo.

#### 4.1.2 Testes preliminares de digestão

O objetivo inicial dos testes de digestão foi a determinação de uma condição que permitisse a degradação visual das resinas de PET para posterior avaliação da distribuição dos analitos nas mesmas. A degradação total dos digeridos é caracterizada pela formação de soluções límpidas; transparentes e ausentes de qualquer particulado.

Com a determinação elementar preliminar pretende-se também avaliar se as médias de concentração dos analitos encontravam-se na faixa de concentração escolhida para a curva analítica inicialmente adotada. A respeito dos testes de digestão, foram observados comportamentos distintos das amostras.

No **Teste 1**, o programa de aquecimento foi interrompido automaticamente pelo sistema de segurança do forno de micro-ondas após 20 minutos de aquecimento (de um total de 30 min de programação), com uma “mensagem de erro” indicando “variação brusca de temperatura em um curto intervalo de tempo”. Como conclusão, as replicatas de digestão da resina *F* apresentaram-se turvas com quantidade significativa de sólido em suspensão e a digestão foi considerada incompleta. No entanto, foi observado que os parâmetros selecionados nesta programação estavam em acordo com as especificações de tempo, temperatura e volume de reagentes do sistema digestor Start D, de modo que foi obedecido o tempo inicial sugerido de 20 minutos para temperaturas superiores a 160 °C e não foi excedido o volume limite de 12 mL.

Para investigar se o equipamento encontrava-se em condições normais de uso, foi realizado um teste de eficiência do mesmo sob orientação do assistente técnico responsável pelo equipamento (vide seção 4.1.1), que consistiu na avaliação da potência e do sensor de temperatura.

No **Teste 2** foi empregada menor temperatura de aquecimento e menor massa de PET, em comparação ao teste anterior. Desta vez o programa de

aquecimento ocorreu integralmente, porém ainda assim não foi obtida a degradação total da resina *F*. Os digeridos se apresentaram turvos devido a presença de resíduos sólidos em suspensão e partículas maiores ao fundo.

Partiu-se então para o **Teste 3**, ainda na tentativa de serem obtidos digeridos totalmente límpidos (ausentes de quaisquer particulado) da resina *F*. Foi utilizada uma mistura dos ácidos nítrico e clorídrico como reagentes oxidantes,  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$  na proporção 7:1, no entanto após digestão foram obtidas soluções com fração considerável de PET não dissolvido.

Neste trabalho, pode-se assumir que a presença de resíduos nos digeridos (como resultado de uma degradação incompleta) pode ser tolerada sem grandes prejuízos à determinação dos analitos Na, Co, Mg, Ca, Ba, Cd, Pb, B, Zn e P nas resinas, pois os mesmos são dissolvidos por reagentes altamente oxidantes sob aquecimento, como pela combinação dos ácidos nítrico e sulfúrico (SAMPLE PREP WEB™ DIRECTORY OF SERVICES, [s.d.]). Portanto, o resíduo após digestão pode ser atribuído à presença de titânio, silicatos e até outros elementos que não influenciariam os objetivos deste trabalho. Desta forma, a degradação incompleta da matriz polimérica não significa que a digestão foi ineficiente. Entretanto, como no Teste 3, os digeridos se apresentaram muito turvos, partiu-se para o Teste 4.

No **Teste 4**, o programa de aquecimento aconteceu integralmente e os digeridos (em replicata) da amostra *F* finalmente apresentaram-se como soluções totalmente límpidas – indicando a degradação total da amostra – mesmo sem a adição do reagente  $\text{HBF}_4$ .

A mistura digestora utilizada no teste foi uma combinação dos ácidos  $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 5:4. Este programa de digestão foi aplicado às demais (10) resinas, o que resultou na degradação completa das resinas *F*, *H* e *G*, sendo esta última um caso particular. Seis alíquotas (duas triplicatas) de aproximadamente 250 mg da resina *G* foram submetidas às condições de digestão descritas por este teste. Na primeira “corrida” apenas uma das replicatas apresentou digestão completa e as outras duas apresentaram-se turvas com a presença de resíduos. Após digestão do segundo grupo de replicatas desta mesma amostra, foram produzidas duas digestões completas (límpidas) e apenas uma com a presença de resíduo; totalizando três degradações visuais e três incompletas para a resina *G*.

Por fim, o Teste 5 foi realizado com o intuito de se obter a degradação visual das resinas que apresentaram resíduos, após terem sido submetidas às condições do

teste anterior. O Teste 5 foi conduzido mantendo-se os parâmetros do Teste 4, exceto pelo uso de metade da massa das resinas. Neste último caso, foi obtida a degradação visual das resinas *A, B, C, F, G, H, I, J* e *K*. Ou seja, de nove; de um total de onze resinas de PET.

A fim de comparar a distribuição dos analitos em massas maiores e menores de resina, foi realizada a análise elementar nos digeridos das resinas *F, G* e *H*, provenientes dos *Testes 4* e *5*.

#### 4.1.3 Parâmetros de Validação para análise elementar

##### Linearidade

As linearidades das curvas analíticas para os elementos foram demonstradas através de seus coeficientes de correlação ( $r$ ), tendo sido obtidos valores de correlação acima de 0,995 para todo os analitos.

##### Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para os elementos Ba, B, Cd, Ca, Pb, Co, P, Mg, Na e Zn encontram-se listados **Tabela 5**.

**Tabela 5**– Limites de detecção e quantificação para os elementos analisados

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Co	228,616	0,48	1,60
Mg	285,213	0,39	1,31
Ca	317,933	1,80	5,93
Ba	233,527	0,21	0,72
Cd	228,802	0,05	0,17
Pb	220,353	2,60	8,50
B	249,677	0,72	2,40
Zn	206,200	0,52	1,74
P	213,617	1,10	3,50
Na	589,592	7,07	23,6

Para expressar os limites de detecção, para cada elemento, como  $\mu\text{g g}^{-1}$  da resina, foi feita a multiplicação de cada LD pelo fator 0,12 (250 mg de amostra e volume final de 30 mL). Os valores de LD se tornam: Co ( $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ ); Mg ( $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ca ( $0,22 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ba ( $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ ); Cd ( $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $0,31 \mu\text{g g}^{-1}$ ), B ( $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn ( $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ ), P ( $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $0,85 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

#### 4.1.4 Teores de B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn obtidos nos *chips* de PET submetidos aos Testes 4 e 5

Os resultados obtidos para o Teste 4 (250 mg de chip de PET: 5 mL  $\text{HNO}_3$  e 4 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) são mostrados na **Tabela 6**. Os valores foram expressos em termos de microgramas do analito por grama de PET.

**Tabela 6**– Distribuição dos elementos nos *chips* de PET submetidos às condições de digestão descritas no Teste 4.

Amostras	Massa (mg)	Degradação visual	(μg g <sup>-1</sup> de PET)									
			Na	Co	Mg	Ca	Ba	Cd	Pb	B	Zn	P
<b>F</b>	255	Sim	15,3	0,18	1,37	8,89	0,00	0,00	0,00	2,63	0,00	4,94
<b>F</b>	249	Sim	10,2	0,08	4,68	15,9	0,00	0,00	0,12	0,91	0,00	3,70
<b>F</b>	250	Sim	< LD	< LD	3,64	2,73	< LD	< LD	< LD	0,45	< LD	< LD
<b>G</b>	247	Não	34,2	0,01	6,77	20,9	< LD	0,02	0,09	1,91	< LD	5,90
<b>G</b>	250	Não	25,6	< LD	6,18	16,9	0,04	< LD	< LD	1,92	< LD	5,43
<b>G</b>	248	Não	15,8	0,09	0,96	0,67	0,03	0,01	< LD	< LD	< LD	6,00
<b>G</b>	253	Sim	67,8	0,21	6,64	27,1	0,13	< LD	< LD	2,42	< LD	6,58
<b>G</b>	250	Sim	12,4	0,01	< LD	2,68	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,25
<b>G</b>	255	Sim	16,1	< LD	1,06	0,95	0,02	< LD	0,05	0,22	< LD	5,41
H	250	Sim	19,5	0,15	24,1	14,2	0,01	0,09	0,74	0,55	1,24	15,5
H	247	Sim	1,02	0,30	7,87	0,00	0,08	0,04	0,05	0,00	0,00	11,6
H	248	Sim	0,36	0,15	11,3	0,00	0,05	0,00	0,10	0,08	0,00	11,5

< LD: Abaixo do limite de detecção

Analisando a **Tabela 6** observa-se que, embora as resinas *F* e *H* tenham produzido replicatas completamente límpidas, é notória a flutuação nos teores de Na, Co, Mg, Ca, Pb e B em ambas. A resina *F* apresentou teores abaixo do limite de detecção dos elementos Ba, Cd e Zn e as maiores faixas de distribuição para os elementos Na (< LD –  $15,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Ca ( $2,73 - 15,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ), entre as replicatas. Por

outro lado, a resina *H* apresentou as menores flutuações para os teores de Ba (0,01 – 0,08  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Cd (0 – 0,09  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e P (11,5 – 15,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), e as maiores foram observadas para Na (0,36 – 19,5 ) e Mg (7,87 – 24,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Para a resina *G*, comparando-se digeridos com e sem resíduo, observa-se uma distribuição mais uniforme do analito P (5,25 – 6,58  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e que o elemento Zn não pôde ser detectado nesta resina. As maiores variações nos teores, dentre triplicatas com e sem resíduo, foram obtidos para os elementos Na e Ca. Entre as replicatas de degradação visual, os teores de Na apresentaram-se no intervalo de 12,4 a 67,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que nos digeridos com resíduo foi de 15,8 a 34,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Para os teores de Ca, encontrou-se uma variação de 0,95 – 27,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  nos digeridos límpidos e de 0,67 – 20,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas replicatas de digestão incompleta.

Os resultados do teste análogo, porém utilizando a metade da massa de PET (Teste 5), estão mostrados na **Tabela 7**.

**Tabela 7**– Distribuição dos elementos nos chips de PET submetidos às condições de digestão descritas no Teste 5.

(μg g <sup>-1</sup> de PET)												
Amostras	Massa (mg)	Degradação visual	Na	Co	Mg	Ca	Ba	Cd	Pb	B	Zn	P
F	120	Sim	22,4	< LD	0,12	66,3	< LD	< LD	0,60	1,66	< LD	2,61
F	123	Sim	23,8	< LD	0,86	80,8	< LD	0,21	1,63	4,29	2,36	1,90
F	125	Sim	28,0	0,14	0,37	60,0	0,04	< LD	1,63	2,81	< LD	< LD
G	124	Sim	8,79	0,13	< LD	< LD	< LD	0,20	0,23	2,23	0,47	8,59
G	122	Sim	17,3	< LD	1,58	59,1	< LD	0,12	0,00	0,98	0,51	5,95
G	127	Sim	10,5	0,41	< LD	< LD	0,05	0,13	< LD	1,21	0,21	3,88
H	123	Sim	18,2	< LD	13,7	< LD	< LD	0,19	1,35	< LD	< LD	14,7
H	127	Sim	14,7	0,11	15,5	< LD	0,13	0,11	0,56	1,07	0,34	12,9
H	123	Sim	26,9	< LD	17,4	< LD	< LD	0,06	1,26	1,27	0,76	11,0

< LD: Abaixo do limite de detecção

Analisando os dados da **Tabela 7** observa-se que, as replicatas de todas as amostras foram completamente oxidadas. Nos digeridos da resina *F*, identifica-se maiores flutuações, entre as replicatas, nos teores de Mg (0,12 – 0,86  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ca (60,0 – 80,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e B (1,66 – 4,29  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). As menores faixas foram observadas para o Na (22,4 – 28,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Co (< LD – 0,14  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Ba (< LD – 0,04  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Em comparação



com os valores obtidos com a utilização de uma maior massa de PET (Teste 4), agora podem ser observados teores um pouco mais expressivos de Pb ( $0,60 - 1,63 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn ( $< \text{LD} - 2,36 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Cd ( $< \text{LD} - 0,21 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Os digeridos das resinas G apresentaram os menores intervalos nos teores de Ba, Cd e P, enquanto que para a resina H foi observada menor faixa de distribuição para Mg ( $13,7 - 17,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ), P ( $11,0 - 14,7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e teores de Ca abaixo do limite de detecção do equipamento.

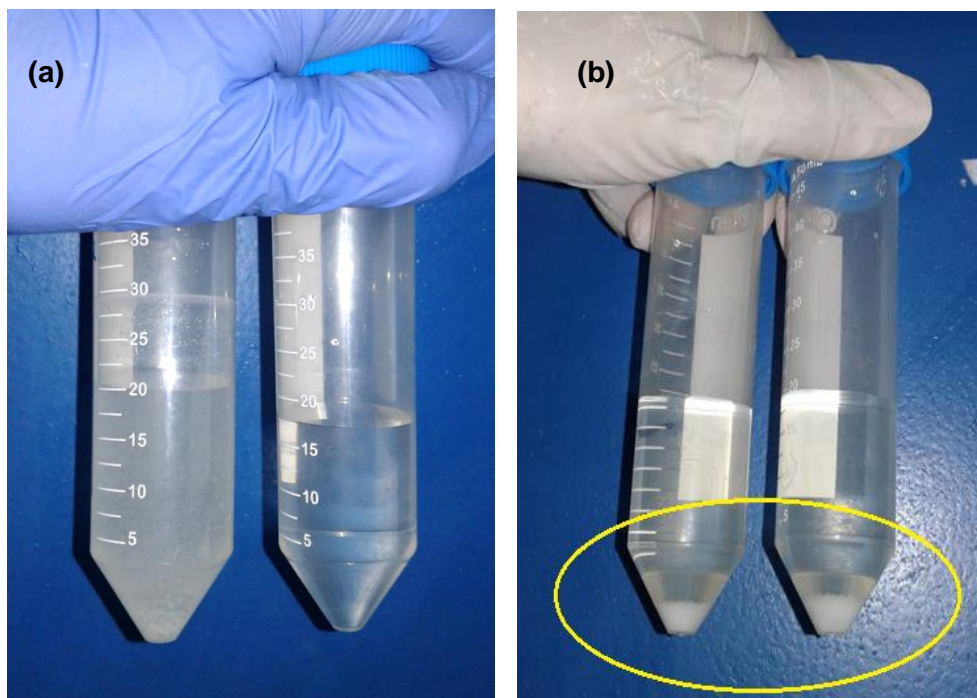
Comparando os experimentos feitos com maior e menor massa, observa-se que as variações dos teores dos analitos – nas replicatas da mesma amostra – foram menores quando se utilizou menor massa de PET. Além disto proporções dos analitos Cd, Pb, Zn e B foram maiores, em módulo, ao ser usada a menor massa da resina, indicando que neste caso, houve maior extração dos analitos de interesse.

Os teores de massa/massa listadas nas **Tabelas 6 e 7** foram calculadas considerando-se as concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos analitos nos digeridos, subtraídas do branco analítico, e a massa pesada do *chip* de PET. Em relação à faixa de concentração detectada pelo ICP OES foi observado um menor valor de, aproximadamente,  $0,004 \text{ mg L}^{-1}$  do elemento boro para uma das replicatas da resina F em maior massa, enquanto que a maior concentração detectada foi de  $1,05 \text{ mg L}^{-1}$  para uma das replicatas da resina G em menor massa, mostrando assim, que a faixa de concentrações aplicada na curva analítica ( $0,001 - 1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) está de acordo com os teores dos analitos presentes nas amostras.

Com base nas proporções dos analitos encontrados nas amostras dos Testes preliminares 4 e 5, observa-se quão heterogênea é a distribuição dos elementos nas amostras de resinas de PET analisadas.

Adicionalmente, embora não represente uma fonte de interferência na análise, foi incluída a informação da aparência física dos digeridos, referindo-se à limpidez como resultado de uma degradação visual da matriz polimérica, ou seja, ausência de quaisquer resíduos, como ilustrado na **Figura 16**. Esta é uma resposta qualitativa, que foi avaliada em conjunto no planejamento de experimentos.

**Figura 16**– Comparação entre digeridos finais de PET: (a) Replicatas da resina G submetida às condições do Teste 4; à esquerda observa-se um produto de degradação incompleta da matriz, enquanto à direita observa-se um digerido límpido como resultado da degradação visual do *chip* de PET. (b) Replicatas da resina D submetida às condições do Teste 4, após decantação dos resíduos.



Fonte: A autora (2019)

A fim de avaliar a melhor condição de digestão e a eficiência da utilização de ácidos concentrados e diluídos na degradação de *chips* de PET, recorreu-se ao planejamento de experimentos, tendo como parâmetro da eficiência do processo, os teores de carbono e acidez nos digeridos (KRUG, 2019).

#### 4.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS

Após constatação da heterogeneidade das amostras e de algumas limitações operacionais do equipamento para digerir polímeros, foi realizado um estudo para determinar a melhor condição de digestão da resina PET, através da metodologia de superfície de resposta. A escolha dos fatores avaliados foi baseada nos resultados observados durante a realização dos testes preliminares, sobretudo, na adaptação do *manual de aplicação do equipamento* (vide Testes 4 e 5).

Como variáveis de resposta, foram escolhidos teores de carbono remanescente e acidez residual (KRUG, 2019). Os parâmetros com fatores independentes foram massa e tempo de digestão e os fatores dependentes foram relacionados à composição da mistura digestora definida pela proporção entre  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e água, a fim de avaliar se a melhor eficiência pode ser alcançada com a mistura ácida concentrada ou diluída. A seleção e implementação dos níveis de cada fator foi detalhada a seguir:

- Massa

A programação sugerida pelo manual do equipamento indica a utilização de até 250 mg (vide *teste 4, seção 3.4.2*) de polímero para digestão; portanto, essa massa foi tomada como nível superior. Como nível inferior, escolhemos a massa de 100 mg, pois quantidades menores dificultariam identificar os analitos após a digestão. Assim, nestas condições, o ponto central corresponde a uma massa de 175 mg.

- Tempo de digestão

Para que o sistema digestor alcance a temperatura de 220 °C, reserva-se o tempo de 20 minutos para o aumento gradual da temperatura. Após os 20 minutos iniciais, escolheu-se como nível superior a adição de mais 20 minutos de aquecimento na temperatura constante de 220 °C; pois este foi o tempo indicado pelo Manual. Como nível inferior, optou-se pela adição de 10 minutos de aquecimento. Nesta condição, o valor central corresponde à adição de 15 minutos.

- Composição da mistura digestora

A utilização de ácidos concentrados além de conferir altos valores de acidez residual aos digeridos, pode aumentar o sinal do branco analítico (PEREIRA et al., 2011) e aumentar os riscos para o operador. Desta forma, buscou-se avaliar uma mistura digestora ternária, composta por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e água, cujo volume total da mistura foi fixado em 10 mL. A proporção de ácido e água pode ser definido por um modelo de misturas onde a quantidade dos três depende entre si.

A transformação utilizada teve como base as coordenadas polares, onde o raio e o ângulo do círculo foram usados para definir a proporção de água,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dois fatores foram acrescentados ao planejamento fatorial com a massa e o

tempo de digestão, um que relaciona com a quantidade de água ( $r$ ) que indicará se é mais eficiente trabalhar com ácido diluído ou não, e outro fator relacionado a proporção entre  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\theta$ ), onde foi aplicada uma restrição para a quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não exceder 40% da mistura.

#### 4.2.1 Representação da mistura digestora em coordenadas polares

Com base no que foi explanado no tópico anterior, é possível descrever a composição da mistura digestora, aplicada para degradação de *chips* de PET, em termos de coordenadas polares. Sistema ao qual, até agora, a abordagem de avaliar variáveis de processo e de mistura ainda não foi realizada simultaneamente, até onde é conhecimento da autora.

Para a mistura de composição  $\text{HNO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$ , foram utilizadas as **Equações 13 a 15** (página 49) e expressas as proporções:  $\text{HNO}_3 = r^2 \sin^2 \theta$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = r^2 \cos^2 \theta$  e proporção de água  $= 1 - r^2$ . Como já visto anteriormente,  $r^2$  representa a quantidade total dos ácidos concentrados e  $\theta$  informa a proporção entre os mesmos. A fim de estudar a presença dos ácidos diluídos e também concentrados na eficiência da digestão, restringiu-se  $r^2$  à faixa 60 – 100% do volume total. Note que a presença de 60% de ácidos concentrados implica na presença de 40% de água, ao passo que 100% de ácidos indica a ausência de água na mistura. Para facilitar os cálculos, o volume total da mistura digestora deve ser de 10 mL, que corresponde ao volume total de 100%.

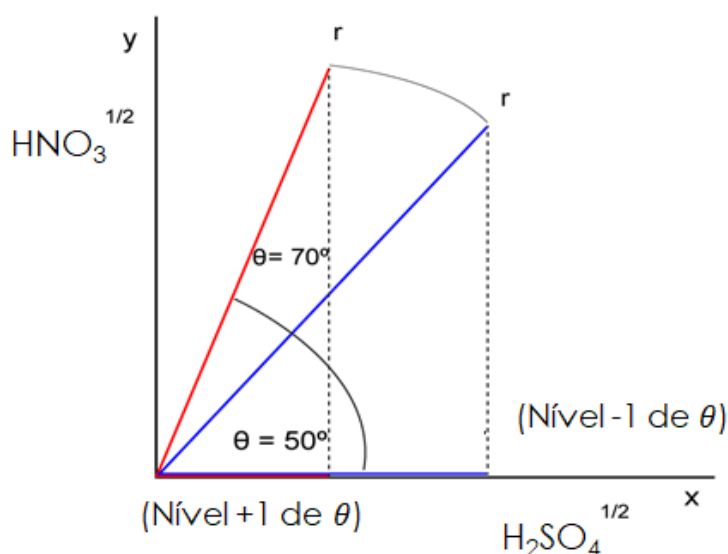
É sabido que  $\theta$  pode variar entre 0 e 90° (ou de 0 a  $\pi/2$  rad) para que sejam obtidas proporções positivas ou nulas entre os ácidos. No entanto, neste caso tem-se a seguinte restrição: o volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que pode estar presente nos reatores de Teflon não deve ultrapassar 4 mL – a fim de se evitar danos ao sistema digestor. Além disso, não é possível utilizar um volume de  $\text{HNO}_3$  tão reduzido a ponto de comprometer a dissolução dos metais de interesse nos digeridos. E pelos testes iniciais, sabe-se que é necessário ter quantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  na mistura para que a digestão seja eficiente.

Desta forma, foi estabelecido que o  $\text{HNO}_3$  poderia variar numa faixa de 60–90% do volume total, enquanto que a variação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  poderia ser na faixa de 10–40% do volume total. Então, no máximo haveria a presença de 9 mL de  $\text{HNO}_3$  e 4 mL

de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo as proporções destes dependentes entre si. Foram realizados cálculos através das **Equações 10 à 13** para encontrar a faixa de  $\theta$  correspondente a esta restrição e determinou-se que  $\theta$  deveria variar entre  $0,886 \text{ rad}$  ( $50^\circ 76'$ ) e  $1,25 \text{ rad}$  ( $71^\circ 26'$ ) para que a condição acima seja satisfeita.

Pela representação da **Figura 17**, observa-se que a extensão da projeção do vetor  $r$  nos eixos  $x$  e  $y$ , não apresenta empecilhos quanto à atribuição dos níveis +1 e -1, pois quando  $r$  se encontra no nível -1, temos menor proporção de  $\text{HNO}_3$  e maior proporção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quando  $r$  alcança seu nível +1 o cenário se inverte, e passamos a ter uma maior proporção de  $\text{HNO}_3$  enquanto a proporção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diminui. Sendo assim, a proporção entre os ácidos continua sendo uma variável dependente. Porém, o que se varia no planejamento é a variável independente  $\theta$  do nível -1 ( $50^\circ$ ) ao +1 ( $70^\circ$ ), assim enquanto a proporção de um ácido aumenta, a do outro diminui, o que possibilita o estudo de misturas mesmo num planejamento fatorial.

**Figura 17**– Representação da composição de uma mistura digestora ternária em coordenadas polares, evidenciando a relação entre os níveis +1 e -1 dos fatores  $r$  e  $\theta$ .



Os parâmetros polares permitem que a composição de uma mistura de três componentes seja descrita por apenas dois fatores, e a redução de um fator faz com que o número de experimentos que seriam feitos originalmente sejam reduzidos pela metade (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Os fatores  $r$  e  $\theta$  podem ser tratados como variáveis independentes e, portanto, aplicadas a um planejamento composto central para a otimização simultânea com os fatores tempo de digestão e massa de PET utilizada.

Vale ressaltar que, para decodificar os parâmetros polares para as análises em termos dos componentes da mistura, basta se valer das **Equações 13 a 15** (página 49).

#### 4.2.2 Planejamento composto central utilizando coordenadas polares

Após definição dos níveis -1, 0 e +1 de cada um dos fatores foi construído o planejamento fatorial  $2^4$  com 4 pontos centrais (Tabela 8). Em seguida, foram analisados mais 8 experimentos para avaliar o ajuste de modelos quadráticos com um planejamento composto central com  $\alpha=1$ , uma vez que os limites operacionais relacionados a quantidade de  $H_2SO_4$ , massa de PET e composição total dos ácidos, já haviam sido fixados no valor máximo.

**Tabela 8**– Listagem dos níveis de cada fator estudado pelo planejamento composto central.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Massa de PET (mg)	100	175	250
Tempo adicional de aquecimento* (min)	10	15	20
$r$ (%)	60	80	100
$\theta$ (rad)	0,886	1,068	1,250

\*Tempo após 20 min de aquecimento.

Os 28 experimentos usados para construção do modelo para otimizar as condições de digestão de PET, podem ser observados na seção seguinte.

#### 4.3 RESULTADOS PARA OTIMIZAÇÃO DA DIGESTÃO ÁCIDA DE RESINAS DE PET

Com base na matriz de planejamento da **Tabela 4** (página 61), foram realizados 28 ensaios em ordem aleatória e em duplicata (totalizando 56

experimentos). As variáveis de resposta – carbono remanescente,  $MC_R$ , e acidez – foram adicionadas e, a fim de aumentar a precisão da modelagem, foram incluídas as massas exatas que foram pesadas das amostras (**Tabela 9**). Lembrando que, a respeito da mistura digestora, a porcentagem total de 100% corresponde ao volume total de 10 mL da mistura.

**Tabela 9**– Respostas obtidas para os ensaios em duplicata. Os números 1 e 2 se referem à primeira e segunda repetição, respectivamente.

Ensaio	*Tempo (min)	H <sub>2</sub> O (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Volume Total (%)	*Massa pesada 1 (mg)	*Massa pesada 2 (mg)	Respostas					
								* $MC_R$ 1 (mg)	* $MC_R$ 2 (mg)	Acidez 1 (mol L <sup>-1</sup> ) (n=3)	DPR 1 (%)	Acidez 2 (mol L <sup>-1</sup> ) (n=3)	DPR 2 (%)
1	10	0	60	40	100	108	107	32,6	33,4	5,21	0,81	5,52	**
2	10	0	60	40	100	249	254	41,3	42,4	4,99	0,43	5,06	0,84
3	20	0	60	40	100	104	103	22,1	22,6	5,21	0,82	5,06	0,83
4	20	0	60	40	100	257	250	48,9	59,5	4,99	**	5,13	0,41
5	10	40	36	24	100	100	101	22,3	18,7	3,74	1,14	3,81	1,12
6	10	40	36	24	100	251	249	29,0	30,3	3,37	1,25	3,32	0,64
7	20	40	36	24	100	104	100	36,7	37,4	3,52	0,60	3,67	1,15
8	20	40	36	24	100	254	251	31,8	24,5	3,32	0,64	3,67	1,16
9	10	0	90	10	100	-	101	-	28,0	-	-	4,84	0,87
10	10	0	90	10	100	253	250	72,4	62,8	3,74	1,14	3,81	1,12
11	20	0	90	10	100	100	100	25,6	29,6	4,03	1,06	3,96	1,08
12	20	0	90	10	100	252	251	67,5	67,4	3,59	**	3,81	1,12
13	10	40	54	6	100	103	104	7,00	16,4	2,86	1,49	2,57	0,82
14	10	40	54	6	100	253	250	13,5	20,4	2,42	1,77	2,42	1,79
15	20	40	54	6	100	102	101	11,3	11,3	2,49	**	2,57	1,67
16	20	40	54	6	100	251	252	20,2	39,8	2,79	1,53	2,49	1,68
17	15	20	61	19	100	102	101	31,7	30,5	3,89	1,08	3,96	1,08
18	15	20	61	19	100	250	254	39,6	41,4	3,59	1,17	3,67	0,58
19	10	20	61	19	100	176	176	41,7	37,9	3,89	0,55	3,74	**
20	20	20	61	19	100	176	176	61,3	49,4	3,81	0,56	3,81	1,12
21	15	0	77	23	100	179	176	39,8	48,0	4,84	0,88	4,77	0,44
22	15	40	46	14	100	176	174	19,2	40,2	3,23	1,30	3,01	1,42
23	15	20	48	32	100	176	175	36,7	35,1	4,47	0,95	4,47	**
24	15	20	72	8	100	174	175	50,6	55,1	2,93	1,43	3,23	1,29
25	15	20	61	19	100	175	175	58,8	58,6	3,81	1,10	3,67	1,15
26	15	20	61	19	100	176	176	50,8	43,3	4,03	0,53	3,81	**
27	15	20	61	19	100	174	176	47,5	44,6	4,11	1,04	3,96	**
28	15	20	61	19	100	173	178	54,3	52,2	3,37	1,08	3,96	1,06

\* $MC_R$ : mg de carbono no digerido diluído (30 mL); \*Tempo após 20 min de aquecimento.

\*\* O valor do desvio padrão relativo para o conjunto de dados (n=3) é zero.

Na condição do ensaio 9 foi obtido o teor de  $MC_R$  nulo para a primeira replicata e, portanto, esta amostra foi removida da modelagem por indicar ser uma amostra anômala no gráfico dos resíduos. Para esta condição foram mantidas apenas as

respostas obtidas para a segunda replicata, que foram  $MC_R = 28,0$  mg no digerido e acidez =  $4,84 \text{ mol L}^{-1}$ . Após remoção da amostra anômala, os teores  $MC_R$  se apresentaram na faixa de 7,0 a 72,4 mg nos digeridos enquanto que, a acidez variou de 2,42 (1,77%) a  $5,52 \text{ mol L}^{-1}$ , considerando o desvio padrão relativo das respostas ( $n=3$ ) para acidez.

O objetivo da otimização depende da informação que se pretende extrair do sistema, podendo ser aplicada a fim de obter um valor específico, maximização ou minimização de uma resposta. A função desejabilidade foi usada para identificar uma condição em que minimizou-se simultaneamente ambas as respostas de carbono remanescente e acidez residual (DERRINGER; SUICH, 1980).

Inicialmente fez-se a análise de como as superfícies de resposta para acidez e  $MC_R$  se comportam separadamente, pois as superfícies de resposta permitem avaliar a combinação dos fatores para uma única resposta por vez (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Em seguida, foi utilizada a função desejabilidade para combinar as respostas de ambas as superfícies apenas com os fatores significativos.

#### 4.3.1 Resultados para carbono remanescente ( $MC_R$ )

Para avaliar a significância dos parâmetros massa, tempo,  $r$ ,  $\theta$  e suas interações sobre a resposta ( $MC_R$ ), foi realizada a ANOVA (**Tabela 10**). Esta análise mostra que o modelo ajustado (**Equação 26**) explica 78,1% da variabilidade dos dados obtidos experimentalmente.

**Tabela 10**– ANOVA para a resposta  $MC_R$ , considerando apenas os parâmetros e interações significativos.

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa	2758,36	1	2758,36	37,87
$r$	3058,05	1	3058,05	41,99
Massa <sup>2</sup>	2149,94	1	2149,94	29,52
Massa $\times$ $r$	1056,91	1	1056,91	14,51
Massa $\times$ $\theta$	371,569	1	371,569	5,10
$r \times \theta$	972,524	1	972,524	13,35
Falta de ajuste	2064,64	36	57,3511	0,79
Erro puro	874,023	12	72,8352	
Total	13441,4	54		

SQ: soma quadrática; GL: Graus de liberdade; MQ: média quadrática



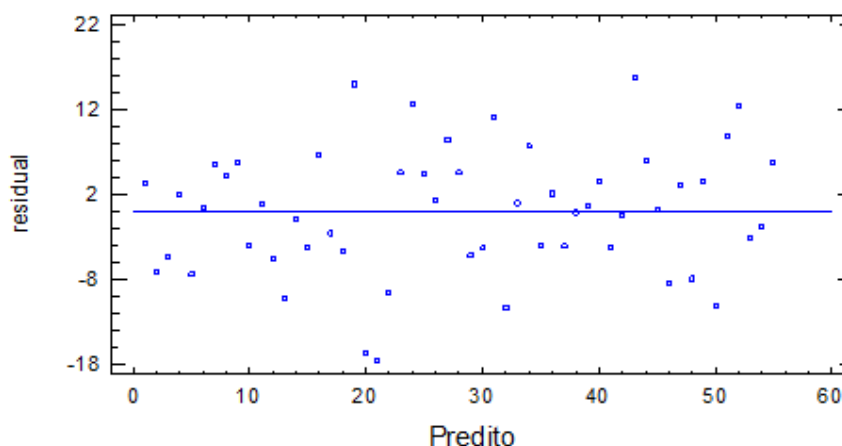
**Eq. 26**

$$MC_R \text{ (mg)} = 153,666 + 0,342748 \times \text{Massa} - 1,89486 \times r - 170,777 \times \theta - 0,00232891 \times (\text{Massa})^2 + 0,00396206 \times \text{Massa} \times r + 0,258857 \times \text{Massa} \times \theta + 1,56847 \times r \times \theta$$

Pela ANOVA destacam-se como influentes, para a resposta  $CM_R$ , os fatores massa de PET e  $r$ . Além destes, mostraram-se significativos os efeitos relativos ao termo quadrático da massa ( $\text{Massa}^2$ ), massa e proporção de água ( $\text{Massa} \times r$ ), massa e proporção entre os ácidos ( $\text{Massa} \times \theta$ ), além do termo referente à proporção de água e de ácidos na mistura ( $r \times \theta$ ).

A homocedasticidade e aleatoriedade na distribuição dos resíduos (**Figura 18**) permite que o teste F seja utilizado para avaliar a significância estatística do modelo obtido.

**Figura 18**– Gráfico de resíduos para o ajuste do modelo para carbono remanescente ( $MC_R$ ).

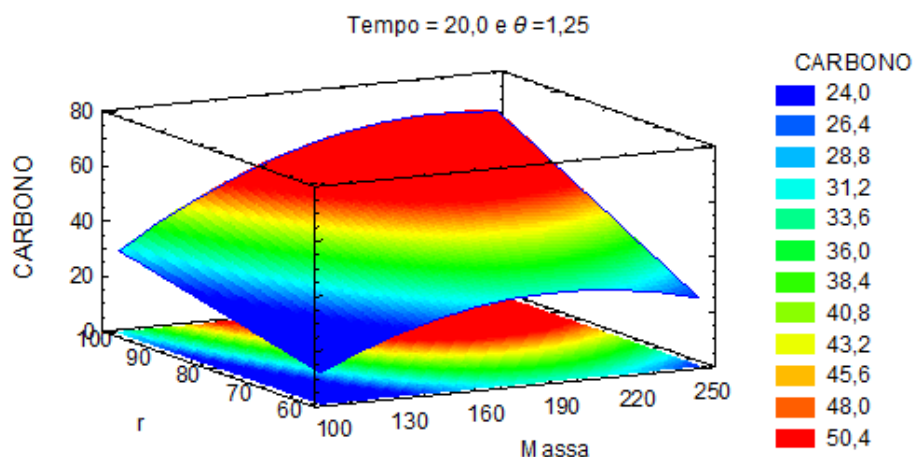


A razão entre as médias quadráticas ( $MQ_{\text{Regressão}}/MQ_{\text{residual}} = 77,48$ ) torna-se maior que o valor crítico de  $F_{(6,48)} = 2,30$  (no nível de confiança de 95%), indicando significância estatística para a regressão. Além disto, a razão ( $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} = 0,79$ ) indica que não há significância para a falta de ajuste, por ser inferior ao valor crítico de  $F_{(36,12)} = 2,45$  (no nível de confiança de 95%).

Antes da exclusão da amostra anômala no Ensaio 9, a variância explicada dos dados havia sido reduzida a 64%. Este valor de variância explicada é consequência da baixa reprodutibilidade da resposta de carbono remanescente, o que elevou o resíduo do modelo. Por isso foi importante realizar os experimentos em duplicata.

A superfície de resposta (**Figura 19**) ilustra a influência dos fatores significativos massa e  $r$  para  $MC_R$ .

**Figura 19**– Superfície de resposta para carbono remanescente ( $MC_R$ ).



A **Figura 19** ilustra que quando se utiliza a mistura ácida mais diluída ( $r$  em seu nível -1) é alcançado o menor nível de carbono, e este apresenta menor taxa de variação ao longo do eixo  $r$ , mesmo com o emprego da maior ou menor massa da resina. Por outro lado, as maiores taxas de variação para o carbono remanescente são observadas para a mistura ácida concentrada ( $r$  em seu nível +1).

Isto indica que a presença dos ácidos diluídos é mais efetiva na degradação da amostra, e esta eficiência pode ser atribuída ao reciclo do ácido nítrico.

As interações dos fatores que, individualmente, não se mostraram significativos pela ANOVA (Tempo e  $\theta$ ), foram avaliadas no **APÊNDICE A**. Nesta análise verificou-se que, diferente do tempo de aquecimento, a proporção dos ácidos ( $\theta$ ) tem influência na resposta do carbono.

De acordo com a **Figura 19**, o ponto escolhido para minimização da resposta, foi obtido para  $MC_R = 11,3$  mg (em 30 mL do digerido) utilizando a massa de cerca de 100 mg e  $r = 60\%$  (60% de ácido e 40% de água) na mistura digestora e  $\theta = 1,25$ , que corresponde a seguinte proporção de ácidos: 60% = 54% de  $HNO_3$  + 6% de  $H_2SO_4$ . O tempo de digestão não mostrou-se significativo, podendo ser aplicado o tempo adicional de 10, 15 ou 20 min de aquecimento.

### 4.3.2 Resultados para acidez

Um estudo análogo pode ser feito para avaliação da acidez nos digeridos. A análise de variância (**Tabela 11**) mostra que o modelo ajustado (**Equação 27**) explica 96,1% da variabilidade dos dados experimentais.

**Tabela 11**– ANOVA para a resposta Acidez, considerando apenas os parâmetros e interações significativas.

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa	0,289988	1	0,289988	35,68
$r$	17,701	1	17,701	2177,84
$\theta$	10,5476	1	10,5476	1297,72
Massa $\times$ Tempo	0,077399	1	0,077399	9,52
$r \times \theta$	0,0999354	1	0,0999354	12,30
$\theta^2$	0,0782546	1	0,0782546	9,63
Falta de ajuste	1,26726	42	0,0301728	3,71
Erro puro	0,0487667	6	0,00812778	
Total	33,7475	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática;

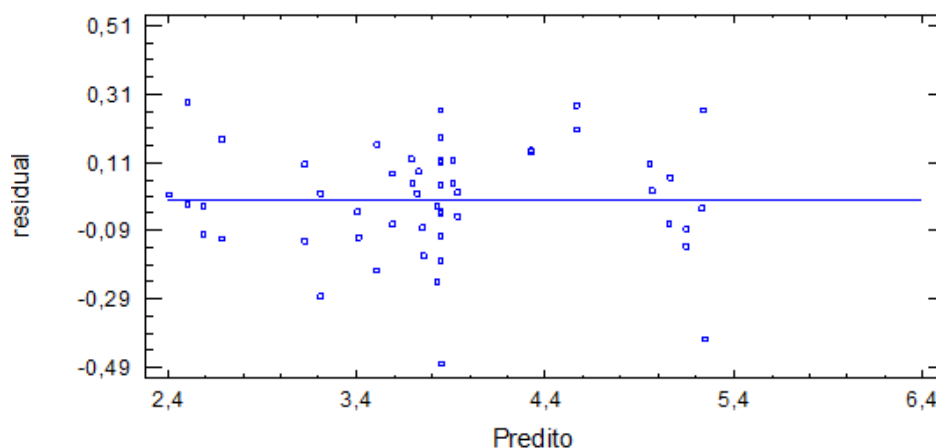
### Eq. 27

$$\text{Acidez residual (mol L}^{-1}\text{)} = 0,751376 - 0,00326668 \times \text{Massa} + 0,0529899 \times r + 3,27774 \times \theta + 0,00013562 \times \text{Massa} \times \text{Tempo} - 0,0159109 \times r \times \theta - 2,37802 \times \theta^2$$

Pela ANOVA, mostram-se significativos os fatores  $r$ ,  $\theta$  e massa de resina. Além destes, os efeitos quadráticos relativos à proporção de água e de ácidos na mistura ( $r \times \theta$ ), o termo quadrático da proporção de ácidos ( $\theta^2$ ), seguido do termo referente à massa e tempo de aquecimento.

A aleatoriedade na distribuição dos resíduos (**Figura 20**) permite utilizar as médias quadráticas da ANOVA para avaliar a significância do modelo obtido para a acidez residual.

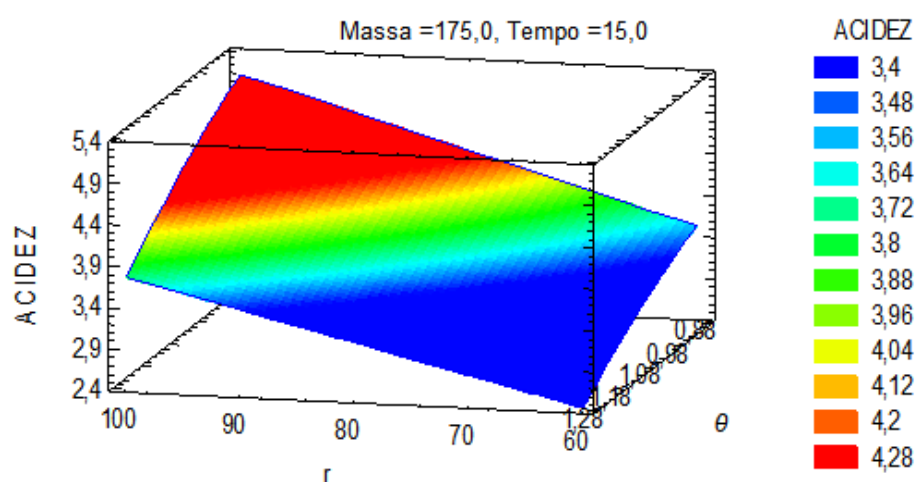
**Figura 20**– Gráfico de resíduos para o ajuste do modelo para acidez residual.



A razão ( $MQ_{Regressão}/MQ_{residual} = 751,79$ ) torna-se maior que o valor crítico de  $F_{(6,48)} = 2,30$  (no nível de confiança de 95%), indicando ser altamente significativo para a regressão. Além disto, não há significância para a falta de ajuste, sendo a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  inferior ao valor crítico de  $F_{(42,6)} = 3,77$  (no nível de confiança de 95%).

A superfície de resposta (**Figura 21**) ilustra a influência dos fatores  $r$  e  $\theta$  para a resposta, e indica que o menor nível de acidez nos digeridos é obtido pela utilização da mistura ácida mais diluída ( $r$  em seu nível -1), tendo presente a maior proporção de ácido nítrico ( $\theta$  em seu nível +1).

**Figura 21**– Superfície de resposta para acidez residual.



Esta constatação faz sentido, uma vez que o  $\text{HNO}_3$  é o ácido mais fraco, em relação a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dentre os parâmetros principais, observa-se uma menor importância para o

parâmetro massa, no entanto espera-se que com o aumento da massa de PET, ocorra maior consumo dos ácidos para favorecer a dissolução da amostra, provocando a diminuição da acidez nos digeridos. Por outro lado, o fator Massa é altamente significativo para os níveis de carbono dissolvido.

O ponto ótimo para a minimização da resposta acidez residual ( $2,39 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi alcançado ao serem aplicados os parâmetros Massa de PET= 250 mg,  $r=60\%$  e  $\theta = 1,25$ ; o que corresponde a utilização de 40% de água e 60% dos ácidos; na proporção 54% de  $\text{HNO}_3$  + 6% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na mistura digestora.

Para acidez, o tempo foi considerado como parâmetro pouco significativo pelo teste F, sendo indicado o emprego de 10 minutos de aquecimento.

#### 4.3.3 Resultados para B, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Na, P, Pb e Zn

A respostas da análise elementar nas condições indicadas pelo planejamento encontram-se listadas nas **Tabelas 12 e 13**.

Nestas tabelas, a distribuição dos analitos nas replicatas do mesmo ensaio foram postas lado a lado, na mesma linha. Os valores foram expressos em termos de microgramas do analito por grama de PET. Essa normalização foi feita objetivando reduzir as dispersões causadas pelas diferenças das massas pesadas para cada replicata.

Na **Tabela 12**, observa-se que, embora as massas de PET pesadas sejam muito próximas entre si, os teores de Na, Co, Mg, Ca e Ba podem flutuar aleatoriamente nas repetições. A distribuição de Na entre as respectivas replicatas apresentou desvios relativos menores, como no Ensaio 10 ( $13,5 \mu\text{g g}^{-1}$  (2,10%)), e maiores, como no Ensaio 1 ( $9,82 \mu\text{g g}^{-1}$  (27,2%)). Para o teor de Co, destaca-se o ensaio 24, em ambas repetições o teor foi de  $0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ , e também o Ensaio 15, onde uma amostra pode apresentar até duas vezes mais cobalto do que sua replicata equivalente ( $0,335 \mu\text{g g}^{-1}$  (52,8%)). Para a distribuição de Mg, podemos destacar o Ensaio 3 ( $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$  (23,4%)) e 15, onde ambas as replicatas apresentaram  $0,75 \mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabela 12**– Tempo, percentagem de H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, massas de resina e teores de Na, Co, Mg, Ca e Ba de cada ensaio do Planejamento.

Ensaio	Tempo (min)	H <sub>2</sub> O (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Massa (mg)		Na $\mu\text{g g}^{-1}$		Co $\mu\text{g g}^{-1}$		Mg $\mu\text{g g}^{-1}$		Ca $\mu\text{g g}^{-1}$		Ba $\mu\text{g g}^{-1}$	
					(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1	10	0	60	40	108	107	7,93	11,7	< LD	0,01	3,38	< LD	433	84,1	< LD	0,03
2	10	0	60	40	249	254	14,4	17,2	0,16	0,18	0,71	0,03	19,2	21,1	< LD	0,07
3	20	0	60	40	104	103	10,9	11,9	0,27	0,30	0,81	0,58	12,1	42,0	0,03	< LD
4	20	0	60	40	257	250	12,5	15,0	0,18	0,08	0,38	0,08	< LD	18,7	0,01	< LD
5	10	40	36	24	100	101	14,5	17,9	0,18	< LD	< LD	< LD	1,20	< LD	0,28	0,15
6	10	40	36	24	251	249	11,5	12,4	0,32	0,31	0,59	0,49	< LD	< LD	0,14	0,19
7	20	40	36	24	104	100	12,6	13,2	0,27	0,30	0,22	1,28	< LD	32,6	< LD	< LD
8	20	40	36	24	254	251	12,6	14,4	0,19	0,18	0,54	0,29	94,4	23,1	0,05	0,00
9	10	0	60	40	106	101	10,2	12,4	0,23	0,26	< LD	0,36	< LD	< LD	< LD	0,02
10	10	0	90	10	253	250	13,3	13,7	0,30	0,16	1,63	0,00	136	9,40	0,19	0,10
11	20	0	90	10	100	100	11,3	12,0	0,05	0,16	0,76	3,72	< LD	66,1	0,09	0,09
12	20	0	90	10	252	251	28,0	33,4	0,35	0,27	< LD	< LD	< LD	< LD	0,25	0,19
13	10	40	54	6	103	104	< LD	31,8	0,47	0,23	5,31	1,15	< LD	296	0,03	0,04
14	10	40	54	6	253	250	31,5	30,7	0,33	0,27	0,68	0,09	1,50	0,00	0,24	0,08
15	20	40	54	6	102	101	26,9	25,5	0,46	0,21	0,75	0,75	167	208	< LD	0,35
16	20	40	54	6	251	252	25,5	30,3	0,31	0,29	1,17	1,17	42,2	123	0,17	0,16
17	15	20	61	19	102	101	29,8	30,5	0,11	0,20	3,03	0,00	105	142	0,26	0,22
18	15	20	61	19	250	254	30,5	27,6	0,33	0,37	0,35	1,72	17,0	10,3	0,02	0,01
19	10	20	61	19	176	176	17,0	24,3	0,16	0,19	< LD	2,28	6,91	68,3	< LD	0,03
20	20	20	61	19	176	176	29,3	29,8	0,27	0,29	0,57	0,08	2,36	0,00	0,06	0,06
21	15	0	77	23	179	176	29,3	31,5	0,21	0,17	2,14	0,31	62,1	27,4	0,05	0,07
22	15	40	46	14	176	174	20,9	24,3	0,29	0,25	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD
23	15	20	48	32	176	175	27,3	30,6	0,18	0,17	< LD	0,33	23,7	1,30	0,11	0,25
24	15	20	72	8	174	175	28,9	15,8	0,19	0,19	0,74	0,28	121	16,8	0,07	0,12
25	15	20	61	19	175	175	29,6	22,1	0,18	0,17	0,33	0,00	30,4	< LD	< LD	< LD
26	15	20	61	19	176	176	30,3	29,9	0,21	0,14	0,68	0,84	24,6	< LD	0,04	0,12
27	15	20	61	19	174	176	33,4	33,8	0,12	0,26	3,77	4,28	92,5	< LD	0,07	0,08
28	15	20	61	19	173	178	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

< LD: Abaixo do limite de detecção

**Tabela 13**– Tempo, percentagem de H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, massas de resina e teores de Cd, Pb, B, Zn e P de cada ensaio do Planejamento.

Ensaio	Tempo (min)	H <sub>2</sub> O (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Massa (mg)		Cd $\mu\text{g g}^{-1}$		Pb $\mu\text{g g}^{-1}$		B $\mu\text{g g}^{-1}$		Zn $\mu\text{g g}^{-1}$		P $\mu\text{g g}^{-1}$	
					(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1	10	0	60	40	108	107	< LD	< LD	1,79	0,68	7,03	1,53	0,81	< LD	5,57	10,31
2	10	0	60	40	249	254	0,02	0,02	0,22	0,96	0,73	1,61	0,86	0,44	7,29	5,04
3	20	0	60	40	104	103	0,03	0,06	< LD	< LD	0,23	0,32	< LD	< LD	1,78	0,19
4	20	0	60	40	257	250	0,01	< LD	0,25	1,47	< LD	1,11	0,65	< LD	5,91	3,92

5	10	40	36	24	100	101	0,07	< LD	0,72	1,23	1,23	1,88	< LD	< LD	9,60	8,71
6	10	40	36	24	251	249	0,04	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD	0,23	< LD	7,44	8,70
7	20	40	36	24	104	100	0,07	0,09	0,41	1,05	< LD	0,42	0,13	0,36	10,3	11,98
8	20	40	36	24	254	251	0,04	0,02	0,05	0,19	< LD	0,80	0,04	0,14	6,77	7,11
9	10	0	60	40	106	101	< LD	0,06	0,77	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	2,02	7,30
10	10	0	90	10	253	250	0,04	0,02	< LD	0,28	< LD	0,94	0,20	0,48	5,37	6,79
11	20	0	90	10	100	100	0,04	0,05	0,38	1,46	0,90	1,05	0,37	0,81	4,11	2,49
12	20	0	90	10	252	251	0,08	0,05	0,07	0,65	2,63	1,34	< LD	< LD	7,09	7,27
13	10	40	54	6	103	104	0,24	0,13	< LD	0,10	< LD	0,22	< LD	< LD	8,74	8,17
14	10	40	54	6	253	250	0,03	0,02	0,53	0,51	0,66	0,09	0,98	0,10	3,20	2,47
15	20	40	54	6	102	101	0,07	0,09	< LD	< LD	< LD	< LD	0,87	0,21	9,49	8,28
16	20	40	54	6	251	252	0,07	0,04	< LD	0,33	< LD	0,56	1,56	0,04	7,43	5,76
17	15	20	61	19	102	101	0,05	0,03	0,93	0,21	0,69	1,06	0,80	0,35	1,53	1,37
18	15	20	61	19	250	254	0,03	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	0,04	0,15	3,00	2,62
19	10	20	61	19	176	176	0,15	0,06	< LD	< LD	1,03	0,56	1,08	< LD	7,25	5,52
20	20	20	61	19	176	176	0,06	0,08	< LD	< LD	2,16	1,14	0,28	< LD	4,08	7,55
21	15	0	77	23	179	176	0,17	0,10	< LD	0,33	1,22	0,91	0,16	0,11	4,30	2,33
22	15	40	46	14	176	174	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,04	8,06	7,41
23	15	20	48	32	176	175	0,07	0,13	< LD	0,03	0,80	1,51	< LD	0,02	3,61	5,81
24	15	20	72	8	174	175	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,12	0,23	8,36	7,78
25	15	20	61	19	175	175	0,08	0,10	0,60	0,26	0,01	< LD	0,56	0,32	2,32	7,69
26	15	20	61	19	176	176	0,09	0,05	0,43	< LD	2,47	1,64	0,62	0,10	0,24	< LD
27	15	20	61	19	174	176	0,12	0,14	0,91	0,13	2,50	2,17	0,25	< LD	1,95	1,97
28	15	20	61	19	173	178	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

< LD: Abaixo do limite de detecção

A mesma comparação poderia ser expandida para as replicatas dos demais ensaios presentes na **Tabela 13**, no entanto, as determinações elementares de alguns produtos dos *Testes preliminares de digestão* já haviam constatado a heterogeneidade na distribuição dos elementos nas replicatas.

A baixa reprodutibilidade dos resultados dentro de cada duplicata das **Tabelas 12 e 13** pode ser atribuída tanto à distribuição irregular de cada elemento em cada *chip* de PET quando à complexidade da matriz, que demanda condições experimentais mais extremas para garantir sua degradação completa. Em relação ao aspecto físico dos digeridos resultantes das condições do planejamento, foi observada a degradação completa dos produtos dos Ensaios 1, 2, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 17, 20, 21, 25, 26 e 27, sendo estes caracterizados pelo uso dos ácidos concentrados ou uso de menores massas de PET (cerca de 100 ou 175 mg). As demais condições produziram degradações incompletas das resinas, com presença de resíduo sólido em suspensão e ao fundo.

De forma geral, ao avaliar as condições de digestão em função dos teores de metais, obteve-se modelos com baixa explicação da variabilidade dos dados (0 a 57,5 %) e, devido à grande flutuação dos dados, altos valores de erro puro. Assim, não foi possível construir um modelo com significância e que estivesse bem ajustado para nenhum dos metais analisados. Por esta razão, os teores dos metais não foram incluídos na modelagem, sendo definidas como respostas o teor de carbono remanescente ( $MC_R$ ) e acidez residual, como mostrado anteriormente. Os resultados obtidos para a modelagem dos analitos podem ser consultados no **APÊNDICE B**.

Apesar de não apresentar bons resultados na construção dos modelos, o teor de metais foi avaliado nos ensaios em que foram empregados 40% de água e 60% dos ácidos (54% de  $HNO_3$  + 6% de  $H_2SO_4$ ) na mistura digestora, e 100 mg e 250 mg de resina – pois estima-se que a taxa de variação do carbono remanescente é menor nesta condição.

Como já mostrado, o tempo de aquecimento não é significativo para o nível de carbono remanescente nos digeridos, então respostas estatisticamente iguais deveriam ser obtidas para o teor dos analitos nas condições descritas pelos ensaios 13 e 15, e os ensaios 14 e 16.

Na **Tabela 14**, encontram-se listados os teores dos analitos, obtidos nos experimentos realizados nas amostras usadas para construir o modelo, nas condições ótimas de mistura, sendo comparada a utilização da maior e menor massa de PET.

**Tabela 14**– Teores de Na, Co, Mg, Ca, Ba, Cd, Pb, B, Zn e P obtidos nas condições de digestão das amostras de PET para otimização do  $MC_R$  (ensaios 13 e 15) e acidez residual (ensaios 14 e 16).

Ensaio	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Massa	(µg g <sup>-1</sup> de PET)									
	(%)	(%)	(%)	(mg)	Na	Co	Mg	Ca	Ba	Cd	Pb	B	Zn	P
13	40	54	6	<b>103</b>	< LD	0,47	5,31	< LD	0,03	0,24	< LD	< LD	< LD	8,74
13	40	54	6	<b>104</b>	31,8	0,23	1,15	296	0,04	0,13	0,10	0,22	< LD	8,17
15	40	54	6	<b>102</b>	26,9	0,46	0,75	167	< LD	0,07	< LD	< LD	0,87	9,49
15	40	54	6	<b>101</b>	25,5	0,21	0,75	208	0,35	0,09	< LD	< LD	0,21	8,28
14	40	54	6	<b>253</b>	31,5	0,33	0,68	1,50	0,24	0,03	0,53	0,66	0,98	3,20
14	40	54	6	<b>250</b>	30,7	0,27	0,09	< LD	0,08	0,02	0,51	0,09	0,10	2,47
16	40	54	6	<b>251</b>	25,5	0,31	1,17	42,2	0,17	0,07	< LD	< LD	1,56	7,43
16	40	54	6	<b>252</b>	30,3	0,29	1,17	123	0,16	0,04	0,33	0,56	0,04	5,76



Os teores de Na, Co, Mg, Ca e Ba, resultaram em uma maior razão (massa do analito/massa de amostra) quando utilizada a massa de cerca de 100 mg de PET (**Tabela 14**), além de que nessa condição foi alcançado o ponto ótimo para minimização do carbono. Os teores médios para Na e Ba não apresentaram grande flutuação comparando os ensaios menor/maior massa. No entanto, os teores observados para Co, Mg e Ca em menor massa, são expressivamente maiores, em comparação com os valores determinados em maior massa. Isto significa que a utilização de uma menor massa de PET, na condição de digestão empregada, possibilita a extração mais eficiente dos analitos e, portanto, serão detectados teores mais altos dos mesmos na solução dos digeridos.

Com relação aos elementos Cd, Pb, B, Zn e P, observa-se que os maiores teores médios de Cd e P foram determinados nos ensaios de menor massa, enquanto que os maiores teores de Pb, B e Zn foram determinados em maior massa de PET (**Tabela 14**). Ainda assim, observa-se a baixa reprodutibilidade na concentração das respectivas replicatas, como consequência da heterogeneidade da amostra. Os teores dos analitos variaram nas seguintes faixas: Na (<LD a  $31,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Co (0,21 a  $0,74 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Mg (0,09 a  $5,31 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ca (<LD a  $296 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ba (<LD a  $0,35 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cd (0,02 a  $0,24 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb (<LD a  $0,53 \mu\text{g g}^{-1}$ ), B (<LD a  $0,66 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn (< LD a  $1,56 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e P (2,47 a  $9,49 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

#### 4.3.4 Otimização conjunta do carbono ( $\text{MC}_R$ ) e acidez residual

Como mencionado anteriormente, as análises realizadas até o momento, sobre as superfícies de resposta, permitem a otimização de uma resposta por vez. No entanto, para avaliar a eficiência da digestão e garantir que os digeridos finais não causem prejuízos ao equipamento de detecção nem mesmo ao resultado dos nossos experimentos. Por fim, a  $\text{MC}_R$  e acidez residual foram avaliadas, simultaneamente pela função desejabilidade (D).

As respostas-alvo de otimização individual foram  $\text{MC}_R = 11,26 \text{ mg}$  (em 30 mL do digerido) e acidez =  $2,41 \text{ mol L}^{-1}$ , tendo sido atribuído às respostas o mesmo nível de importância. Após avaliação conjunta das respostas em todos os ensaios do Planejamento, foi determinada a condição ótima para  **$\text{MC}_R = 11,25 \text{ mg}$  e acidez =  $2,51 \text{ mol L}^{-1}$** , com Desejabilidade global  $D = 0,953$ . O alto valor desejável indica a alta

concordância entre a otimização conjunta e os valores otimizados separadamente, e o novo ponto ótimo corresponde às condições do Ensaio 15.

Deste modo, a digestão mais eficiente para os *chips* de PET é obtida quando utilizada a massa de aproximadamente 100 mg do material, 20 minutos adicionais de aquecimento e 60% de ácidos na mistura, sendo 54% de HNO<sub>3</sub> + 6% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em concordância com o esperado, pois o uso de ácidos concentrados além de conferir altos valores de acidez residual aos digeridos, podem também aumentar o sinal do branco analítico. (PEREIRA *et al.*, 2011).

#### 4.3.5 Validação da superfície de resposta

Para validação da superfície de resposta, foram realizadas mais quatro repetições do ponto ótimo, que corresponde às condições do Ensaio 15, a fim de avaliar a reprodutibilidade do ensaio. A validação foi conduzida pela comparação entre as replicatas da mesma resina utilizada no planejamento, G, devido à indisponibilidade de um CRM de PET para comparação dos resultados (PEREIRA *et al.*, 2011).

A **Tabela 15** fornece os valores individuais de cada repetição do ponto ótimo. As respostas para acidez e MC<sub>R</sub> obtidas durante a execução dos ensaios do planejamento para construção do modelo foram listadas nas duas primeiras linhas desta tabela, para facilitar a comparação dos valores. Nas quatro linhas seguintes, são listadas as respostas individuais obtidas nas quatro repetições adicionais, sendo cada um destes ensaios realizados em dias diferentes.

**Tabela 15**– Repetição do ponto ótimo para validação da superfície de resposta utilizando a resina G.

Amostra	Ensaio	*Tempo (min)	H <sub>2</sub> O (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Massa pesada (mg)	Degradação visual	Respostas		
								*MC <sub>R</sub> (mg)	Acidez (mol L <sup>-1</sup> ) (n=3)	DPR (%)
G	15	20	40	54	6	102	Não	11,3	2,49	**
G	15	20	40	54	6	101	Não	11,3	2,57	1,67
Valor ótimo (predito pelo modelo)								11,3	2,39	
G	15	20	40	54	6	101	Não	2,51	1,76	0,81
G	15	20	40	54	6	101	Não	0,57	2,05	0,43
G	15	20	40	54	6	104	Não	13,9	1,91	0,82
G	15	20	40	54	6	103	Não	14,0	2,05	1,14

\*Tempo após 20 min de aquecimento; MC<sub>R</sub>: mg de carbono no digerido diluído (30 mL)

\*\* O valor do desvio padrão relativo para o conjunto de dados (n=3) é zero.

Nesta tabela é possível observar que os valores obtidos na quadruplicata foram próximos aos preditos pelo planejamento e aos valores inicialmente obtidos na condição do ensaio 15, que é a ótima.

Apesar das respostas para acidez e  $MC_R$  da quadruplicata não serem iguais aos respectivos valores preditos pelo modelo, os resultados para acidez foram ainda melhores, por serem inferiores ao predito. No entanto, para o  $MC_R$  duas amostras apresentaram valores discrepantes (2,51 e 0,57 mg) e precisaram ser removidas. A remoção destas amostras anômalas impossibilita avaliar a reprodutibilidade desta resposta corretamente, uma vez que seria obtido um intervalo de confiança muito amplo para o  $MC_R$ .

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE B, Ba, Ca, Ca, Ca, Mg, Na, P, Pb E Zn EM RESINAS DE PET.

Por fim, a condição tida como ótima (Ensaio 15) foi aplicada às demais amostras de resina PET e as concentrações de seus analitos foram listadas na **Tabela 16**. As digestões foram feitas em triplicata para cada uma das resinas, exceto para a resina G, que foi digerida em quadruplicata para validação da superfície de resposta.

Na referida tabela, foram listadas todas as replicatas analisadas, sendo as repetições de uma mesma resina indicadas com um número subscrito logo após seu código.

Em relação ao aspecto físico dos digeridos obtidos neste estudo, foi observada a presença de resíduos sólidos após a abertura da amostra, havendo a necessidade de separação do sobrenadante antes da análise elementar.

**Tabela 16**– Concentração elemental nas amostras de resinas de PET submetidas à condição de digestão selecionada.

Amostra	Massa (mg)	(µg g <sup>-1</sup> de PET)									
		Na	Co	Mg	Ca	Ba	Cd	Pb	B	Zn	P
A <sub>1</sub>	100	20,1	0,22	< LD	< LD	0,47	0,23	< LD	< LD	< LD	4,48
A <sub>2</sub>	103	< LD	< LD	< LD	< LD	0,14	< LD	4,31	< LD	< LD	9,89
A <sub>3</sub>	101	9,62	0,54	< LD	14,6	0,13	0,13	1,74	< LD	3,11	14,7
B <sub>1</sub>	104	12,6	44,4	1,93	2,69	0,40	0,02	2,23	< LD	0,55	6,05
B <sub>2</sub>	103	< LD	31,6	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
B <sub>3</sub>	103	4,89	47,8	0,82	14,70	0,09	0,18	1,72	< LD	5,61	< LD
C <sub>1</sub>	100	< LD	42,5	< LD	< LD	0,07	0,12	1,69	< LD	< LD	22,1
C <sub>2</sub>	101	4,13	41,3	< LD	< LD	< LD	< LD	0,17	< LD	< LD	20,8
C <sub>3</sub>	100	< LD	41,5	< LD	< LD	< LD	< LD	2,16	< LD	< LD	32,1
D <sub>1</sub>	102	< LD	16,7	< LD	< LD	< LD	0,03	3,88	< LD	< LD	< LD
D <sub>2</sub>	103	14,2	85,6	< LD	< LD	0,44	< LD	3,11	< LD	< LD	< LD
D <sub>3</sub>	101	6,24	85,2	< LD	< LD	< LD	< LD	4,11	< LD	< LD	2,92
E <sub>1</sub>	101	3,62	65,0	< LD	< LD	0,00	0,20	2,12	< LD	< LD	< LD
E <sub>2</sub>	105	15,1	84,4	< LD	< LD	< LD	< LD	1,56	< LD	< LD	29,7
E <sub>3</sub>	104	< LD	18,7	< LD	< LD	0,14	0,04	4,54	< LD	< LD	< LD
F <sub>1</sub>	102	9,00	0,39	< LD	< LD	< LD	0,00	< LD	< LD	< LD	< LD
F <sub>2</sub>	105	6,73	0,20	< LD	< LD	< LD	0,00	3,35	< LD	< LD	8,47
F <sub>3</sub>	104	13,3	0,10	< LD	< LD	< LD	0,04	2,03	< LD	< LD	< LD
G <sub>1</sub>	101	< LD	< LD	< LD	< LD	0,17	< LD	2,94	< LD	4,69	17,4
G <sub>2</sub>	101	< LD	< LD	< LD	< LD	0,04	< LD	3,66	< LD	< LD	< LD
G <sub>3</sub>	104	4,20	0,54	< LD	< LD	0,11	0,22	1,57	< LD	6,01	< LD
G <sub>4</sub>	103	25,0	< LD	0,77	6,25	0,16	< LD	4,76	< LD	< LD	3,01
H <sub>1</sub>	104	10,0	0,11	14,0	< LD	< LD	0,10	5,28	< LD	< LD	15,9
H <sub>2</sub>	105	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,84	< LD	< LD	< LD
H <sub>3</sub>	103	7,58	0,24	14,3	< LD	0,08	0,03	2,24	< LD	< LD	15,9
I <sub>1</sub>	104	11,8	0,16	2,80	45,4	0,18	0,31	1,83	< LD	4,35	< LD
I <sub>2</sub>	101	15,5	< LD	14,5	13,2	0,29	0,00	2,98	< LD	< LD	34,1
I <sub>3</sub>	105	16,1	0,31	16,4	12,8	0,20	< LD	5,54	< LD	< LD	10,7
J <sub>1</sub>	107	< LD	47,7	< LD	12,5	< LD	< LD	3,37	< LD	< LD	2,89
J <sub>2</sub>	104	< LD	47,0	< LD	< LD	0,01	< LD	3,02	< LD	< LD	< LD
J <sub>3</sub>	103	8,18	25,9	0,27	5,13	0,60	0,22	0,91	< LD	< LD	0,07
K <sub>1</sub>	101	0,06	0,40	< LD	16,7	0,57	0,26	0,79	< LD	< LD	1,08
K <sub>2</sub>	109	28,8	0,01	0,91	32,9	0,41	< LD	2,65	< LD	< LD	18,3
K <sub>3</sub>	102	9,68	0,37	< LD	7,21	0,05	0,20	2,22	< LD	< LD	10,7

Como esperado, devido à complexidade e heterogeneidade dos *chips* de PET, observa-se baixa reprodutibilidade nas concentrações da maioria dos elementos quantificados na **Tabela 16**, mesmo entre as repetições. Como discutido anteriormente, esta característica intrínseca da amostra torna a modelagem dos dados inviável (vide **APÊNDICE B**), de modo que não permite fazer previsões a respeito dos teores de cada elemento que, porventura possam ser determinados em novas digestões. No entanto, é possível observar que as concentrações de cobalto nas resinas que foram dopadas com este elemento (*B*, *C*, *D* e *E*) e *J* apresentaram distribuição mais significativa e uniforme para este elemento em relação às demais,

correspondendo à faixa de <LD a 85,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , sendo a presença dos demais elementos associada às impurezas nestas amostras.

As faixas de concentração determinadas para os demais analitos – ao longo de todas as amostras – são listadas na **Tabela 17**, em paralelo aos teores encontrados por outros autores em amostras de PET virgem e reciclado, em forma de *chip* (GOODLAXSON; CURTZWILER; VORST, 2018; PEREIRA et al., 2011; RESANO et al., 2000) ou embalagem para alimentos (CURTZWILER et al., 2011; PERRING et al., 2001; WHITT et al., 2016). As concentrações são expressas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabela 17**– Análise elementar de amostras de PET em diferentes trabalhos da literatura.

Fonte	Presente estudo (2019)	(CURTZWILER et al., 2011)	(PEREIRA et al., 2011)	(GOODLAXSON; CURTZWILER; VORST, 2018)	*(WHITT et al., 2016)	*(PERRING et al., 2001)	** (RESANO et al., 2000)
Analitos	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )						
Co	< 0,06 – 85,6	11 – 18	< 0,015	–	–	–	–
Mg	< 0,05 – 16,4	13 – 80	–	–	–	–	–
Ca	< 0,22 – 45,4	61 – 240	–	–	–	–	–
Ba	< 0,03 – 0,60	< 0,005	–	–	–	–	–
Cd	< 0,01 – 0,31	< 0,005	< 0,015	0,01 – 0,1	2,93– 22,61	0,02	–
Pb	< 0,31 – 5,54	< 0,005	< 0,025	0,06 – 0,7	0,04 – 0,36	0,15	–
B	< 0,09	379 – 852	–	–	–	–	–
Zn	< 0,06 – 6,01	10 – 51	< 0,150	–	–	–	–
P	< 0,13 – 34,1	37 – 59	–	–	–	–	42,8 – 47,7
Na	< 0,85 – 28,8	133 – 533	–	–	–	–	–

O sinal (–) indica que o elemento não foi analisado. \*Os autores avaliaram apenas amostra de PET reciclado.

\*\*Teores obtidos por técnicas de amostragem direta e em solução

Vários trabalhos relacionados à determinação elementar em amostras de PET buscam quantificar Sb, devido a sua ampla aplicação como agente catalisador (CHAPA-MARTÍNEZ et al., 2016; TAKAHASHI et al., 2008; WELLE; FRANZ, 2011; WESTERHOFF et al., 2008). Estudos mais recentes buscam, além deste, o Co, Cd, Cr, Pb e Hg em embalagens plásticas para alimentos pela necessidade de enquadramento desses produtos em resoluções como a Diretiva (EU) 94/62/CE, que estabelece que a soma da concentração de Pb, Cd, Cr (VI) e (Hg) não deve exceder 100  $\text{mg kg}^{-1}$  em embalagens ou componentes de embalagens. No entanto, a determinação de outros elementos em amostras de PET torna-se menos comum

(WHITT et al., 2016), inviabilizando a comparação de todos os analitos avaliados neste estudo com um número maior de trabalhos disponíveis na literatura.

Pelos valores listados na **Tabela 17**, pode-se observar que as resinas avaliadas no presente estudo apresentaram os maiores teores de Co ( $58,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ba ( $0,60 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Pb ( $5,54 \mu\text{g g}^{-1}$ ), em comparação aos valores encontrados pelos demais autores. Os maiores teores de Mg ( $80 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ca ( $240 \mu\text{g g}^{-1}$ ), B ( $852 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn ( $51 \mu\text{g g}^{-1}$ ), P ( $59 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Na ( $533 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foram determinados nas folhas de PET avaliadas por Curtzwiler e colaboradores (2011). Por fim, a maior concentração de Cd ( $22,61 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foi observada nas embalagens plásticas avaliadas por Whitt e colaboradores (2016).

Embora não tenham sido quantificados os teores de Hg e Cr(VI) neste trabalho, observa-se que a soma das máximas concentrações de Pb e Cd ( $5,85 \mu\text{g g}^{-1}$ ) nos *chips* fornecidos, encontram-se bem abaixo do limite máximo estipulado pela Diretiva (EU) 94/62/CE.

## 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Por meio deste trabalho foi possível constatar a heterogeneidade na distribuição dos analitos nos chips de PET. Esta característica, intrínseca da amostra, permitiu a escolha da acidez residual e  $MC_R$  como parâmetros de resposta para modelagem dos dados experimentais. Todo o experimento pode ser avaliado a partir de um planejamento fatorial utilizando a estratégia de coordenadas polares, que permitiu o estudo de parâmetros de mistura e de processo de maneira conjunta, com o menor número de experimentos.

A condição ótima foi alcançada pela utilização de cerca de 100 mg de PET, uma mistura digestora de 40% de água e 60% dos ácidos (sendo 54% de  $HNO_3$  + 6% de  $H_2SO_4$ ), durante 40 minutos de aquecimento a 220 °C. Nesta condição, os teores de  $MC_R$  e acidez residual foram os menores. Vale destacar que os valores de acidez residual foram inferiores ao considerado seguro para uso no equipamento (<10% (v v<sup>-1</sup>)) em todos os ensaios do Planejamento.

Apesar das amostras de PET terem sido utilizadas em formato de *chip* foram obtidas boas condições de digestão, mesmo na ausência de agentes fluorados (HF ou  $BHF_4$ ).

Em relação às concentrações dos analitos determinados nas resinas, observa-se que o cobalto foi o elemento que apresentou teores mais expressivos e uniformes, devido à presença de resinas dopadas com este elemento. Por outro lado, o elemento B apresentou-se abaixo do limite de detecção em todas amostras.

Como perspectivas, há a possibilidade de implementação do planejamento fatorial/CCD utilizando coordenadas polares ou esféricas para otimização de futuras digestões, aplicando-se outras misturas digestoras ( $HNO_3$  /  $H_2SO_4$  /  $H_2O_2$  ou  $HNO_3$  / HCl / água) ao planejamento já obtido, para comparação da eficiência de digestão de *chips* de PET.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. **Associação Brasileira da Indústria do PET**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html>>. Acesso em: 31 dez. 2019.

AL-QUTOB, M. et al. Determination of Different Trace Heavy Metals in Children's Plastic Toys Imported to the West Bank/Palestine by ICP/MS-Environmental and Health Aspects. **Journal of Environmental Protection**, v. 05, n. 12, p. 1104–1110, 2014.

ALAM, O.; YANG, L.; YANCHUN, X. Determination of the selected heavy metal and metalloid contents in various types of plastic bags. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 161–170, 2019.

AMARAL, C. D. B. et al. Determination of carbon in digested samples and amino acids by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 29–32, 2015.

ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J.; BEZENER, M. A. **Formulation simplified: Finding the sweet spot through design and analysis of experiments with mixtures**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2018.

ARAÚJO, G. C. . et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BESECKER, K. D. et al. Closed-Vessel Nitric Acid Microwave Digestion of Polymers. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 2, p. 55–59, 1998.

BHADRA, J.; AL-THANI, N.; ABDULKAREEM, A. Recycling of polymer-polymer



composites. In: **Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends**. Doha, Qatar: Woodhead Publishing, 2017. p. 372.

BIZZU, C. A. et al. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v. 2, p. 734–738, 2010.

BIZZU, C. A. et al. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 394–398, 2011.

BIZZU, C. A. et al. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 332–338, 2014.

BOLGAR, M. et al. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2016.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York: Wiley, 1987.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019. **Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 3 dez. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 25 julho 2017.

CADORE, S.; MATOSO, É.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a

determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 14, 2008.

CARNEADO, S. et al. Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, v. 166, p. 544–550, 2015.

CASTRO, J. T. et al. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 1378–1382, 2009.

CHAPA-MARTÍNEZ, C. A. et al. An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 511–518, 2016.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data**. 3. ed. New York, USA: Wiley, 2002. v. 41

CURTZWILER, G. et al. Effect of recycled poly(ethylene terephthalate) content on properties of extruded poly(ethylene terephthalate) sheets. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 27, n. 1–2, p. 65–86, 2011.

DE MELO, J. W. Produção e caracterização de pó de PET – Poli (Tereftalato de etileno), obtido a partir de garrafas pós-consumo. **Dissertação de mestrado**. Belo Horizonte: UFOP – CETEC – UEMG, 2004.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

ERNST, T.; POPP, R.; VAN ELDIK, R. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. **Talanta**, v. 53, p. 347–357, 2000.

EU. EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/62/EC of 20 december 1994. **On packaging and packaging waste**. Official Journal of the European Communities, Brussels, 31 Dec. 1994. p. L 365/10., p. 1–8.

FADHIL, R. N. **The Effect of Aluminum and Copper Powder on the Physical properties of the Epoxy Composite**. [s.l.] University of Baghdad, 2012.

GOODLAXSON, B.; CURTZWILER, G.; VORST, K. Evaluation of methods for determining heavy metal content in polyethylene terephthalate food packaging. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 34, n. 2, p. 119–139, 2018.

GOUVEIA, S. T. et al. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p. 269–275, 2001.

GRINDLAY, G. et al. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 86, p. 42–49, 2013.

GUIDA, M. A. B. et al. Development and evaluation of analytical method for micronutrients (Na, K, Ca and Mg) determination in natura propolis samples by HR-CS FAAS. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1792–1804, 2016.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CHOUGH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

KARÁS, K.; FRANKOWSKI, M. Analysis of hazardous elements in children toys: Multi-elemental determination by chromatography and spectrometry methods. **Molecules**, v. 23, n. 11, 2018.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: EditSBQ, 2019.

KURFÜRST, U. **Solid Sample Analysis - Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

LEHTIMÄKI, E.; VÄISÄNEN, A. Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted

digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 127, p. 64–69, 2017.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polimeros**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2004.

MARGOLIS, J. M. **Engineering Plastics Handbook**. Quebec, Canada: McGraw-Hill, 2006.

MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos Plásticos**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1995.

MILEY, J. Polymeric colorants\*. **Pure & Appl. Chem.**, v. 68, n. 7, p. 1423–1428, 1996.

MORRIS, V.; HUGHES, J.; MARRIOTT, P. Spherical coordinate representations of solvent composition for liquid chromatography method development using experimental design. **Journal of Chromatography A**, v. 1008, n. 1, p. 43–56, 2003.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2001.

NOGUEIRA, A. L. Desenvolvimento de Reator Tubular para a Produção de Polímeros em Suspensão. **Tese de doutorado**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

OEHLERT, G. W. **A First Course in Design and Analysis of Experiments**. 1. ed. Minnesota: W. H. Freeman, 2000.

PEREIRA, J. S. F. et al. 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, 2011.

PERRING, L. et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 370, n. 1, p. 76–81, 2001.

PIEPEL, G. F.; CORNELL, J. A. Designs for mixture-amount experiments. **Journal of Quality Technology**, v. 19, n. 1, p. 11–28, 1987.

PROFESSIONAL PLASTICS. **Tradenames of Plastic Materials**. Disponível em: <[https://www.professionalplastics.com/TRADENAMELIST?&search\\_id=3669851](https://www.professionalplastics.com/TRADENAMELIST?&search_id=3669851)>. Acesso em: 21 abr. 2020.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M. **Aditivação de termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: ArtLiber, 2013.

RESANO, M. et al. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 15, n. 10, p. 1383–1388, 2000.

RESIMAPI PRODUTOS et al. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico ÁCIDO FLUOBÓRICO 50 % FISPQ** **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico ÁCIDO FLUOBÓRICO 50 %**, 2012. Disponível em: <<https://www.resimapi.com.br/fispq/acido-fluoborico-50.pdf>>. Acesso em: 31 dez. 2019.

RODA, D. T. **Qual é a diferença entre plástico e polímero?** Disponível em: <<https://www.tudosobreplasticos.com/polimerizacao/plastpol.asp>>. Acesso em: 22 jul. 2019.

RODRIGUEZ, F. et al. **Principles of polymer Systems**. 6. ed. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET:Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polimeros**, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.

RUCHERT, C. O. F. T. **Introdução aos Ensaaios Mecânicos dos Materiais**. São Carlos Universidade de São Paulo Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/228326/mod\\_resource/content/2/Aula\\_6\\_-\\_Ensaio\\_Tração\\_Polimeros\\_Mod.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/228326/mod_resource/content/2/Aula_6_-_Ensaio_Tração_Polimeros_Mod.pdf)>. Acesso em: 31 dez. 2019.

SAKURAI, H. et al. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use. **Analytical Sciences**, v. 22, n. 2, p. 225–228, 2006.

**SAMPLE PREP WEB™ DIRECTORY OF SERVICES**. Disponível em: <[www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/](http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/)>. Acesso em: 31 dez. 2019.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124–128, 2006.

**SK-10 High Pressure Rotor Application Book**. . [s.l: s.n.].

SÓ HÉLICES [2019]. **27 maiores fabricantes de resinas do Brasil**. Disponível em: <<http://sohelices.com.br/27-maiores-fabricantes-de-resinas-do-brasil/>>. Acesso em: 20 abr. 2020.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica. Vol.2**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STEFANELLI, T. K. T. D. Remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (PET) através de recristalização e sua posterior despolimerização em meio ácido. **Dissertação de Mestrado**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2013.

TAKAHASHI, Y. et al. Speciation of antimony in PET bottles produced in Japan and China by X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 24, p. 9045–9050, 2008.

TEGLIA, C. M. et al. Enhanced high-performance liquid chromatography method for the determination of retinoic acid in plasma. Development, optimization and validation. **Journal of Chromatography A**, v. 1353, p. 40–48, 2014.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy**, v. 54, n. 6, p. 895–929, 1999.

**Using Microwave Sample Prep to Determine Trace Metals Analysis in Polymer Matrices Digestion of Polymer Samples Using the Milestone Ethos UP**. . [s.l: s.n.].

WELLE, F.; FRANZ, R. Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 28, n. 1, p. 115–126, 2011.

WESTERHOFF, P. et al. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Water Research**, v. 42, n. 3, p. 551–556, 2008.

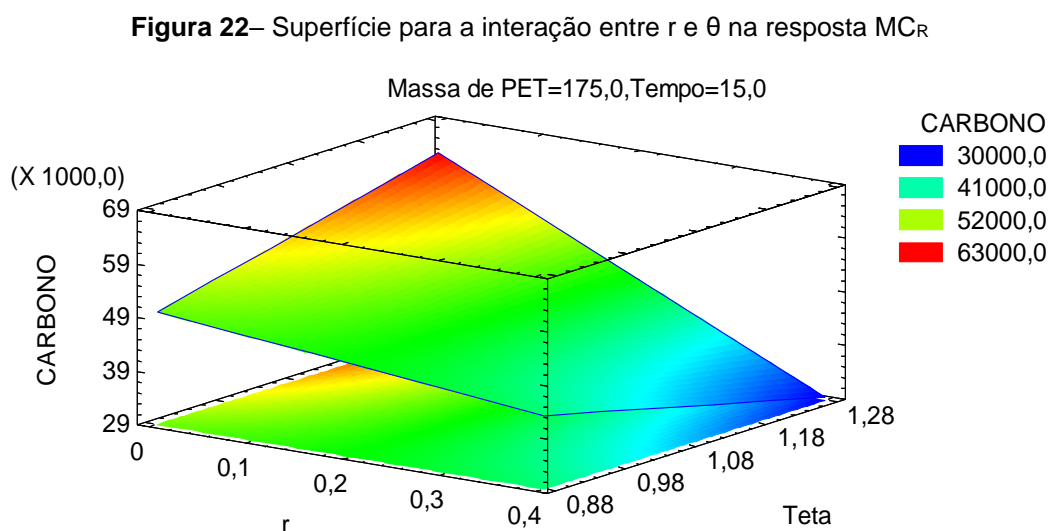
WHITT, M. et al. Migration of heavy metals from recycled polyethylene terephthalate during storage and microwave heating. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 32, n. 2, p. 189–207, 2016.

WU, C. F. J.; HAMADA, M. S. **Experiments: Planning, Analysis, and Optimization**. 2. ed. New York: Wiley, 2011.

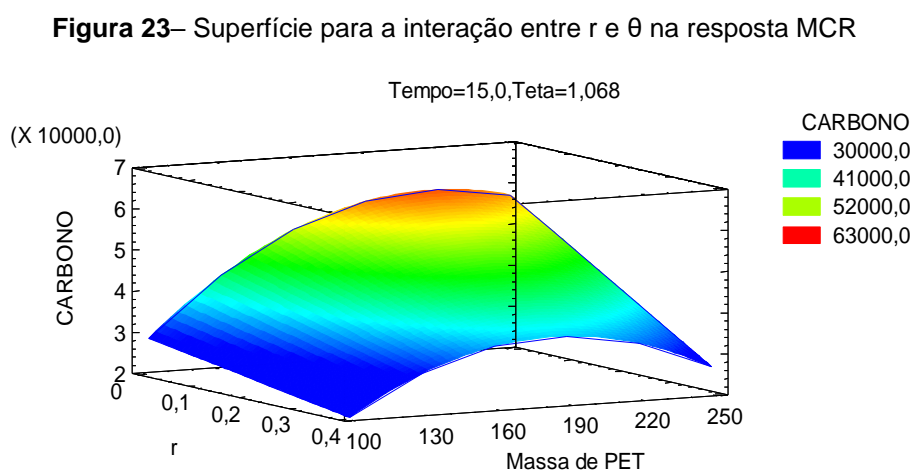
ZIMMERMAN, J. Polymers for Fibers. In: **Comprehensive Polymer Science and Supplements. Vol. 7**. Wilmington, DE, USA: Elsevier Ltd, 1996. p. 249–284.

## APÊNDICE A – INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES $\theta$ , $r$ , Tempo e Massa

A **Figura 22** ilustra a interação entre os fatores  $r$  e  $\theta$ , devido à mudança na taxa de variação da superfície quando estes fatores variam entre seus respectivos níveis +1 e -1.



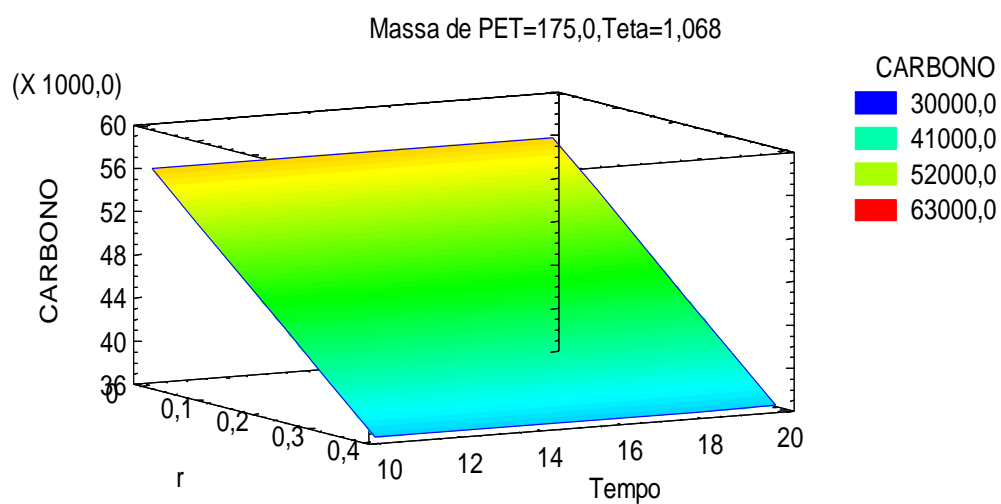
A **Figura 23** ilustra a interação entre os fatores  $r$  e massa, devido à mudança na taxa de variação da superfície quando estes fatores variam entre seus respectivos níveis +1 e -1.



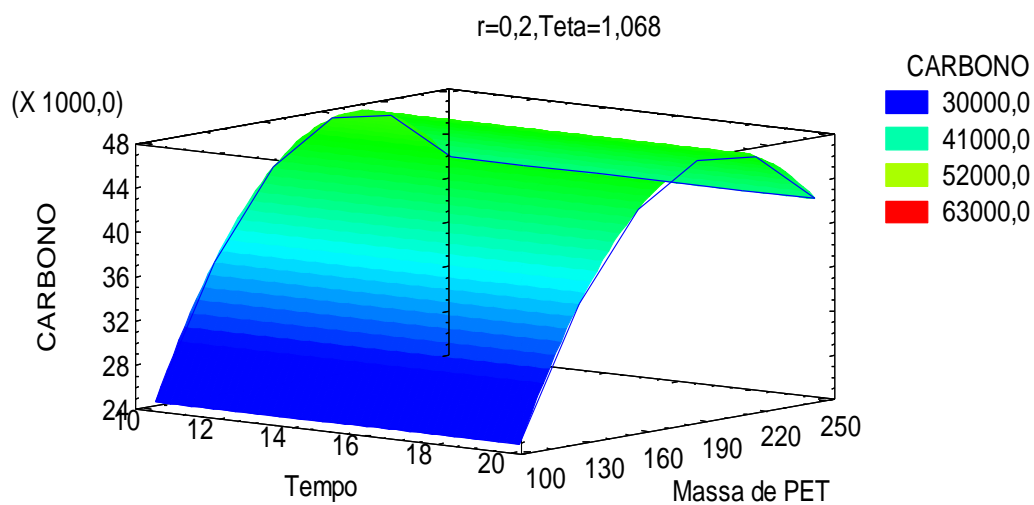
As **Figuras 24 e 25** ilustram a ausência de interação com o fator tempo e indicam a significância dos fatores  $r$  e massa, respectivamente.



**Figura 24**– Superfície para a interação entre  $r$  e  $\theta$  na resposta  $MC_R$



**Figura 25**– Superfície para a interação do tempo e massa para a resposta  $MC_R$



## APÊNDICE B – MODELAGEM PARA METAIS E AMETAIS

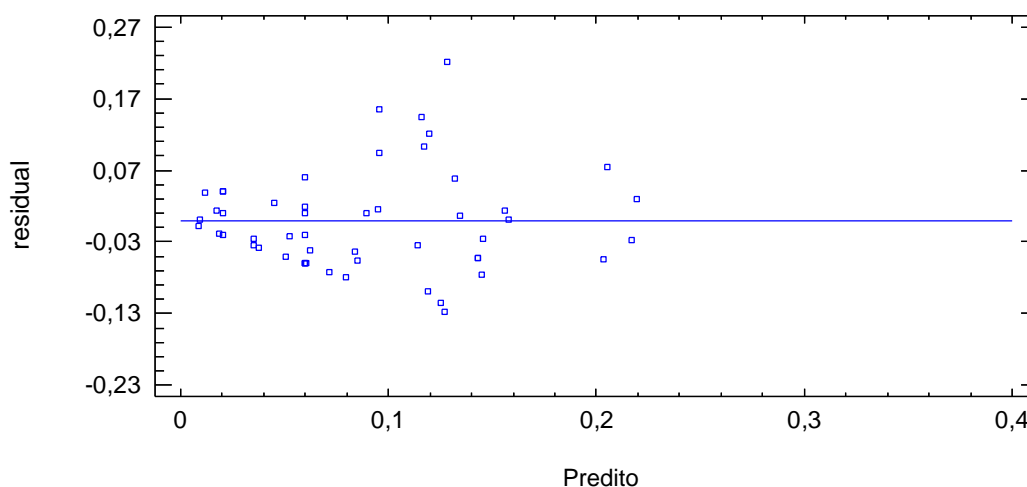
### Bário (Ba)

A análise de variância (**Tabela 18**) mostra que modelo ajustado explica apenas 42,3% da variabilidade dos dados, sendo significativo para a falta de ajuste. A razão ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) torna-se 11,06, que é maior do que  $F_{37,6}$  (3,70, no nível de confiança de 95%). A heteroscedasticidade na distribuição dos resíduos pode ser observada na **Figura 26**, correspondendo a uma variação entre -0,13 e 0,25.

**Tabela 18**– ANOVA para maximização do elemento BÁRIO.

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
r	0,0135006	1	0,0135006	22,19
$\theta$	0,0207321	1	0,0207321	34,08
Massa <sup>2</sup>	0,0186159	1	0,0186159	30,60
Massa $\times$ r	0,00408707	1	0,00408707	6,72
Massa $\times$ $\theta$	0,017232	1	0,017232	28,33
Tempo <sup>2</sup>	0,00825492	1	0,00825492	13,57
Tempo $\times$ r	0,013367	1	0,013367	21,97
Tempo $\times$ $\theta$	0,0502666	1	0,0502666	82,63
r <sup>2</sup>	0,0105565	1	0,0105565	17,35
r $\times$ $\theta$	0,00873634	1	0,00873634	14,36
$\theta^2$	0,0187817	1	0,0187817	30,87
Falta de ajuste	0,248987	37	0,00672937	11,06
Erro puro	0,00365	6	0,000608333	
Corr. Total	0,439273	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática;

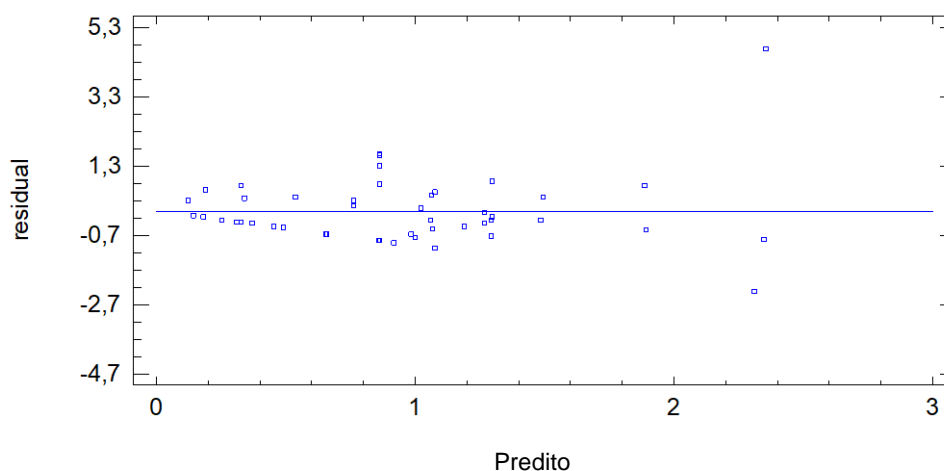
**Figura 26**– Gráfico de resíduos para o elemento Bário**Boro (B)**

A análise de variância (**Tabela 19**) mostra que o modelo ajustado explica apenas 30,3% da variabilidade dos dados, sendo significativo para a falta de ajuste. A razão ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) torna-se 7,16, que é maior do que  $F_{41,6} = 3,77$ , no nível de confiança de 95%. A distribuição dos resíduos (entre -2,7 e 5,2) pode ser observada na **Figura 27**.

**Tabela 19**– ANOVA para maximização do elemento Boro

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
r	5,68958	1	5,68958	34,30
$\theta$	1,37765	1	1,37765	8,31
Massa <sup>2</sup>	2,09782	1	2,09782	12,65
Massa × Tempo	2,76326	1	2,76326	16,66
Massa × $\theta$	2,07987	1	2,07987	12,54
Tempo <sup>2</sup>	1,30027	1	1,30027	7,84
Tempo × $\theta$	4,27976	1	4,27976	25,80
Falta de ajuste	48,6894	41	1,18755	7,16
Erro puro	0,995217	6	0,165869	
Corr. Total	71,3137	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Figura 27**– Gráfico de resíduos para o elemento Boro

### Cádmio (Cd)

De acordo com análise de variância (**Tabela 20**), modelo ajustado (**Equação 28**) explica apenas 8,13% da variabilidade dos dados, apresentando um único fator significativo. A distribuição dos resíduos (**Figura 28**) apresenta forte tendência linear.

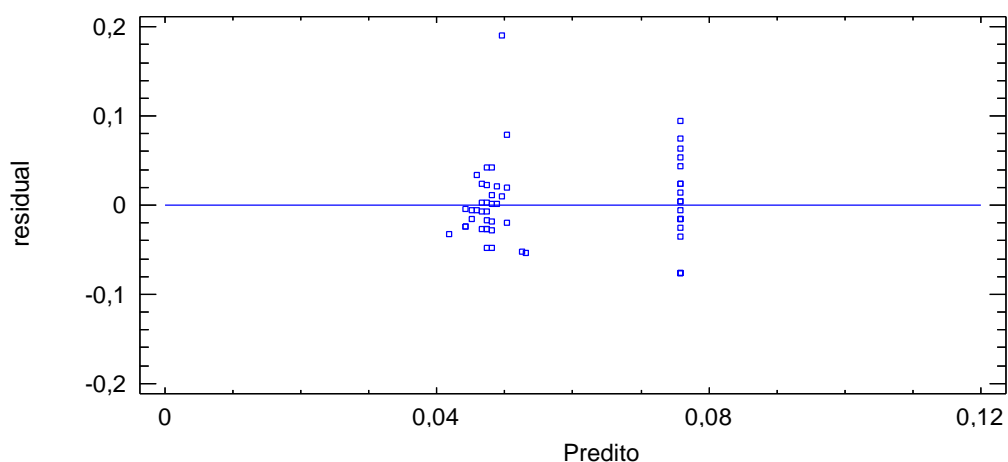
**Tabela 20**– ANOVA para maximização do elemento Cádmio

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa <sup>2</sup>	0,0103538	1	0,0103538	5,75
Falta de ajuste	0,0520094	17	0,00305938	1,70
Erro puro	0,064775	36	0,00179931	
Corr. Total	0,127138	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Eq. 28**

$$CÁDMIO = -0,0790997 + 0,00177052 \times Massa - 0,00000505864 \times (Massa)^2$$

**Figura 28**– Gráfico de resíduos para o elemento Cádmio

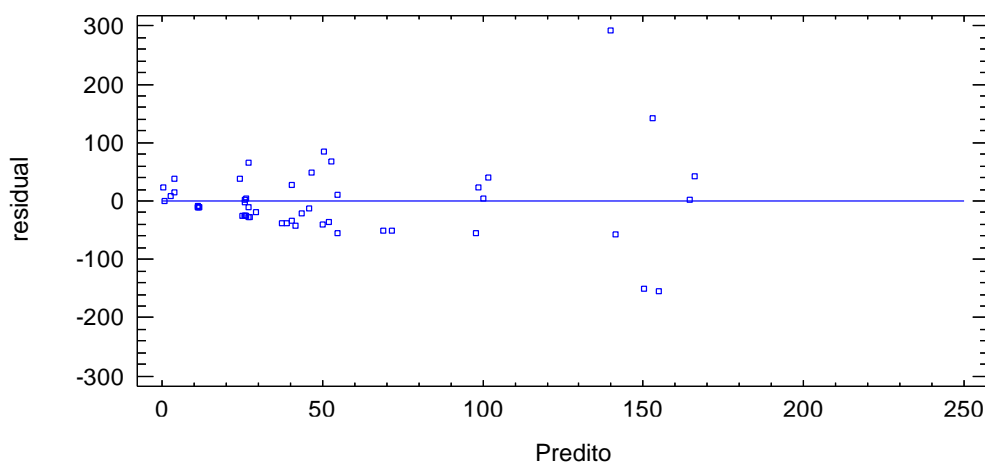
### Cálcio (Ca)

De acordo com a análise de variância (**Tabela 21**), o modelo ajustado explica apenas 39,2% da variabilidade dos dados, apresentando significância estatística para a falta de ajuste. A razão ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) torna-se 6,34, que é maior do que  $F_{40,6}$  (3,77, no nível de confiança de 95%). O gráfico dos resíduos (**Figura 29**) revela o comportamento heteroscedástico das amostras.

**Tabela 21**– ANOVA para maximização do elemento Cálcio

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa	47722,1	1	47722,1	58,00
Tempo	7247,79	1	7247,79	8,81
$\theta$	21541,5	1	21541,5	26,18
Massa <sup>2</sup>	18669,9	1	18669,9	22,69
Massa $\times$ Tempo	11431,5	1	11431,5	13,89
Massa $\times$ $\theta$	8093,83	1	8093,83	9,84
Tempo $\times$ r	42467,0	1	42467,0	51,62
r $\times$ $\theta$	10013,8	1	10013,8	12,17
Falta de ajuste	208605,	40	5215,13	6,34
Erro puro	4936,39	6	822,732	
(Corr.) total	351365,	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Figura 29**– Gráfico de resíduos para o elemento Cálcio

### Chumbo (Pb)

A análise de variância (**Tabela 22**) mostra que o modelo ajustado explica apenas 7,6% da variabilidade dos dados, apresentando apenas um fator de segunda ordem como significativo. Observa-se grande tendência linear na distribuição dos resíduos (**Figura 30**).

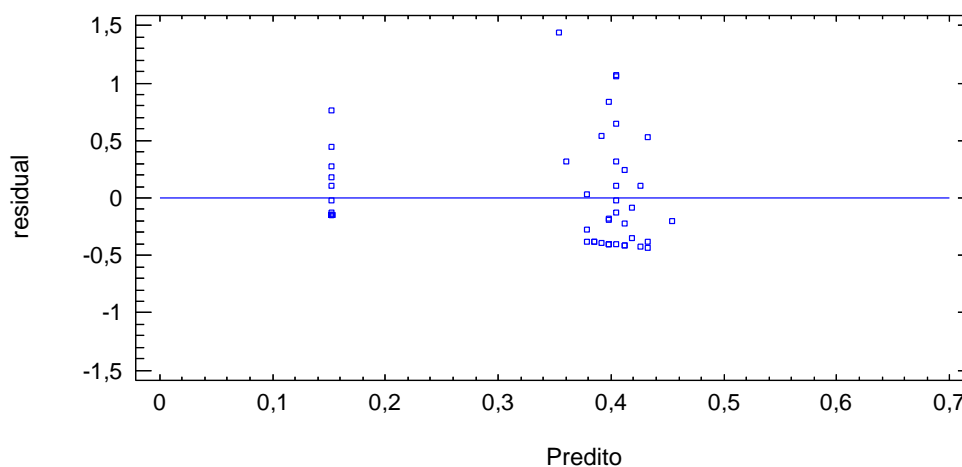
**Tabela 22**– ANOVA para maximização do elemento Chumbo

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa <sup>2</sup>	0,816846	1	0,816846	5,13
Falta de ajuste	4,21725	17	0,248073	1,56
Erro puro	5,73039	36	0,159177	
Total	10,7645	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Eq. 32**

$$\text{CHUMBO} = 1,52813 - 0,0157262 \times \text{Massa} + 0,0000449319 \times (\text{Massa})^2$$

**Figura 30**– Gráfico de resíduos para o elemento Chumbo

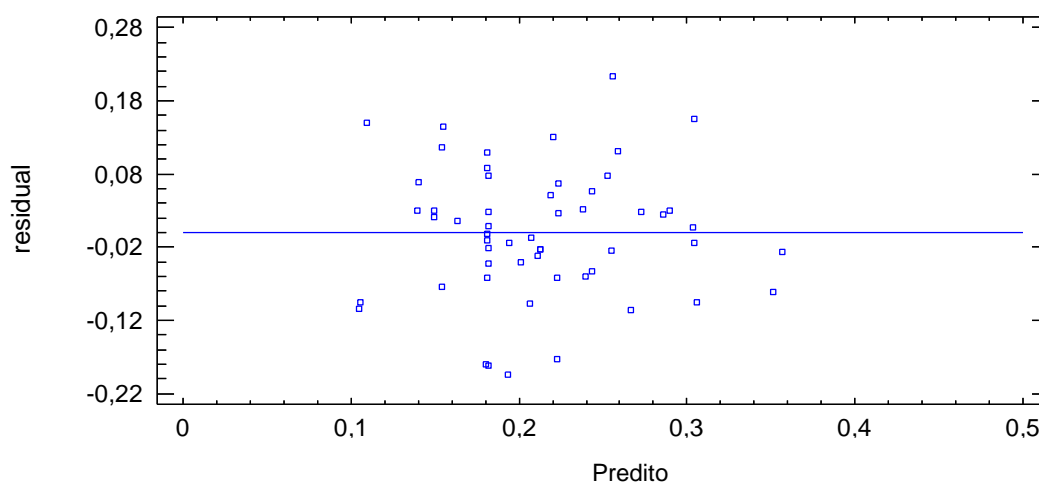
### Cobalto (Co)

A análise de variância (**Tabela 23**) mostra que o modelo ajustado explica apenas 12% da variabilidade dos dados, apresentando significância para falta de ajuste. A razão ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) torna-se 4,12, que é maior do que  $F_{43,6}$  (3,77 no nível de confiança de 95%). A distribuição dos resíduos (entre -0,22 e 0,26) pode ser observada na **Figura 31**.

**Tabela 23**– ANOVA para maximização do elemento Cobalto

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa	0,016357	1	0,016357	7,00
r	0,0614696	1	0,0614696	26,31
$\theta$	0,034154	1	0,034154	14,62
Massa <sup>2</sup>	0,0304729	1	0,0304729	13,04
Massa $\times$ Tempo	0,0182867	1	0,0182867	7,83
Falta de ajuste	0,413968	43	0,00962716	4,12
Erro puro	0,0140167	6	0,00233611	
Total	0,608091	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Figura 31**– Gráfico de resíduos para o elemento Cobalto

### Fósforo (P)

De acordo com a análise de variância (**Tabela 24**), o modelo ajustado (**Equação 29**) explica 57,5% da variabilidade dos dados, mostrando significância estatística apenas para regressão, no nível de confiança de 95%. Além disto, pode-se observar a aleatoriedade no gráfico de resíduos (**Figura 32**), indicando a qualidade do ajuste.

**Tabela 24**– ANOVA para maximização do elemento Fósforo

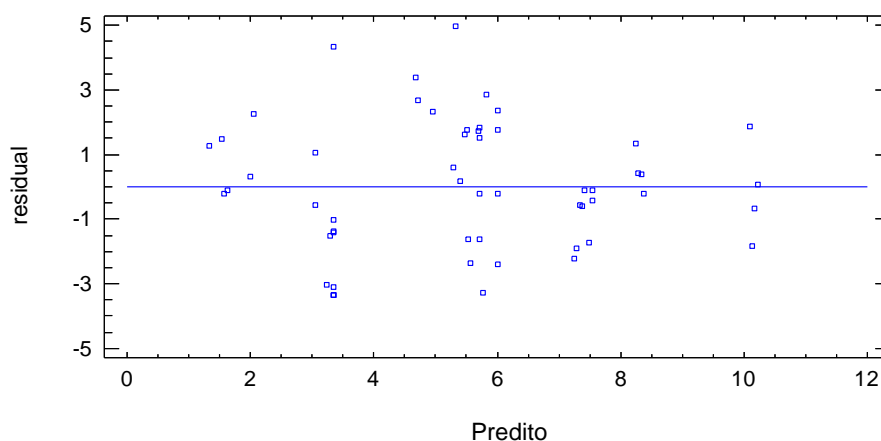
Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
r	64,2116	1	64,2116	20,73
Massa <sup>2</sup>	19,2143	1	19,2143	6,20
Massa × r	47,2006	1	47,2006	15,24
Tempo <sup>2</sup>	32,0523	1	32,0523	10,35
Tempo × r	26,3226	1	26,3226	8,50
θ <sup>2</sup>	40,3599	1	40,3599	13,03
Falta de ajuste	191,413	39	4,90802	1,58
Erro puro	27,8746	9	3,09717	
Total	516,115	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática



**Eq. 29**

$$\text{FÓSFORO} = 112,533 - 0,074482 \times r - 0,000321962 \times (\text{Massa})^2 + 0,000828788 \times \text{Massa} \times r + 0,0949532 \times (\text{Tempo})^2 - 0,00923163 \times \text{Tempo} \times r + 80,4151 \times (\theta)^2$$

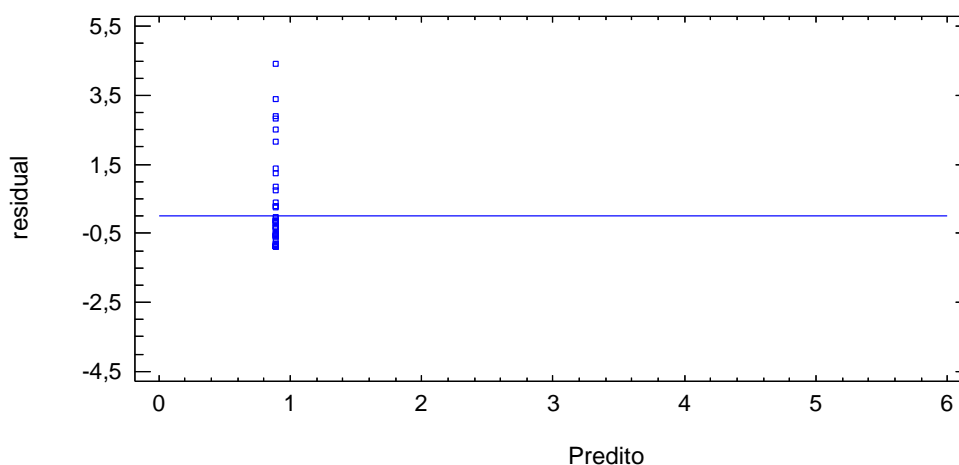
**Figura 32**– Gráfico de resíduos para o elemento Fósforo**Magnésio (Mg)**

De acordo com a análise de variância (**Tabela 25**), não foi possível determinar um modelo para a otimização do magnésio ( $R^2 = 0$ ), visto que não houveram parâmetros significativos para esta resposta, no nível de confiança de 95%. A distribuição dos resíduos (**Figura 33**) apresenta tendência linear e varia de -1,0 a 4,5.

**Tabela 25**– ANOVA para o elemento Magnésio

Fator	SQ	GL	MQ
Pure error	80,755	54	1,49546
Total	80,755	54	

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática;

**Figura 33**– Gráfico de resíduos para o elemento Magnésio

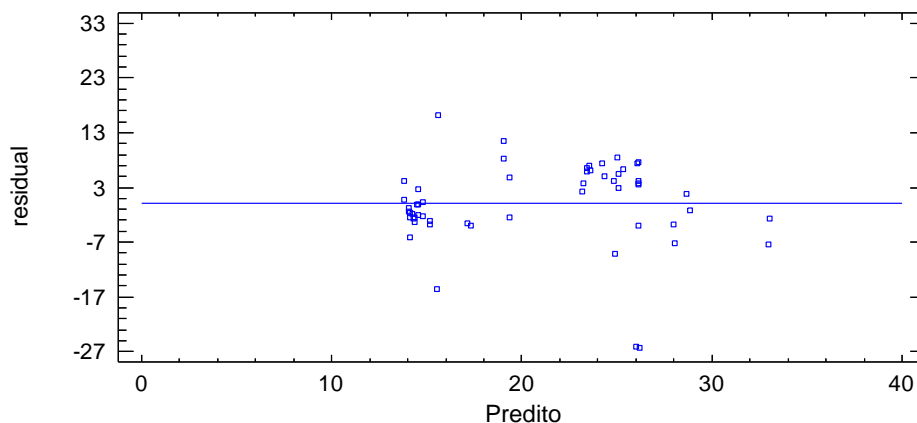
### Sódio (Na)

De acordo com a análise de variância (**Tabela 26**), o modelo ajustado explica apenas 36,9% da variabilidade dos dados, apresentando significância estatística para falta de ajuste. A razão ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) torna-se 7,14, que é maior do que  $F_{39,6}$  (3,77 no nível de confiança de 95%). A distribuição dos resíduos é ilustrada na **Figura 34**.

**Tabela 26**– ANOVA para maximização do elemento Sódio

Fator	SQ	GL	MQ	F (calculado)
Massa	217,712	1	217,712	20,12
Tempo	134,338	1	134,338	12,41
r	122,156	1	122,156	11,29
$\theta$	283,254	1	283,254	26,17
Massa $\times$ $\theta$	157,991	1	157,991	14,60
Tempo <sup>2</sup>	152,063	1	152,063	14,05
Tempo $\times$ $\theta$	104,849	1	104,849	9,69
r $\times$ $\theta$	124,772	1	124,772	11,53
$\theta^2$	114,393	1	114,393	10,57
Falta de ajuste	3012,14	39	77,2343	7,14
Erro puro	64,93	6	10,8217	
Total	4879,93	54		

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Figura 34**– Gráfico de resíduos para o elemento Sódio

## Zinco (Zn)

De acordo com a análise de variância (**Tabela 27**), não foi possível determinar um modelo para a otimização do zinco ( $R^2 = 0$ ), visto que não houveram parâmetros significativos para esta resposta, no nível de confiança de 95%. A distribuição dos resíduos (**Figura 35**) é linear e varia de -0,3 a 1,5.

**Tabela 27**– ANOVA para o elemento Zinco

Fator	SQ	GL	MQ
Pure error	6,6857	54	0,123809
Total (corr.)	6,6857	54	

GL: Graus de liberdade; SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática

**Figura 35**– Gráfico de resíduos para o elemento Zinco