

## ANÁLISE DE ELEMENTOS QUÍMICOS E TIPOS DE POLÍMEROS EM MATERIAIS PLÁSTICOS METALIZADOS<sup>1</sup>

Eufemia Paez Soares<sup>2</sup>  
Mitiko Saiki<sup>3</sup>  
Hélio Wiebeck<sup>4</sup>

### RESUMO

Apresentam se neste trabalho os resultados de componentes inorgânicos presentes em plásticos metalizados obtidos pelo método de análise por ativação com nêutrons (AAN) e dos polímeros constituintes identificados pelas técnicas de espectrofotometria no infravermelho (IR) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). As amostras analisadas foram de plásticos metalizados de embalagens de alimentos, cosméticos, peças de automóveis, cartões de telefone e discos CDs. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1m juntamente com padrões elementares e as atividades gama foram medidas usando um detector de Ge hiperpuro ligado a um espectrômetro de raios gama. Elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Sb, Sn e não tóxicos como Ba, Ca, Co, Fe, Sc, Se e Zn foram determinados nestes materiais. Estes resultados apresentaram uma ampla variabilidade e para algumas amostras nem todos os elementos foram detectados. Na análise das amostras por IR, o plástico foi isolado da parte metálica e o espectro obtido foi comparado com espectros de compostos puros. Utilizou se também a DSC para complementar a identificação dos polímeros. Os resultados das análises no IR e DSC indicaram que o polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), policarbonato e terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno são os tipos de polímeros presentes nos plásticos metalizados.

Palavras-chave: análise elementar, polímeros, plástico metalizado.

<sup>1</sup> Trabalho a ser apresentado no 56º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, 16 a 20 de julho de 2001.

<sup>2</sup> Aluna de Pós Graduação (mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - SP e Técnica de Ensino da Escola SENAI Mario Amato – São Bernardo do Campo - SP.

<sup>3</sup> Doutor, Supervisão de Radioquímica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP.

<sup>4</sup> Professor Doutor, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mercado de plásticos desenvolveu-se notavelmente nos mais variados campos de aplicações tais como construção civil, indústria automotiva, produção de eletro-eletrônicos e embalagens<sup>1</sup>. Em 1999, a sua produção atingiu cerca de 3,3 milhões de toneladas de plástico, sendo que o consumo anual per capita foi de aproximadamente 20 kg<sup>2,3</sup>.

O plástico vem sendo introduzido cada vez mais na indústria automobilística e no mercado de embalagens<sup>4</sup>, e este material ocupa o primeiro lugar entre os maiores faturamentos de embalagens para o setor alimentício. Também os filmes especiais com as suas propriedades de barreira a gases, a vapor d'água, a aromas ou a luz, estão cada vez mais presentes nos supermercados, devido às exigências do consumidor, quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos. As embalagens laminadas, estão sendo muito utilizadas pois são mais flexíveis e conservam por mais tempo as propriedades de barreira<sup>5,6</sup>. Além disso, os plásticos metalizados vem sendo utilizados na confecção de brinquedos, eletrodomésticos, embalagens de alimentos, de cosméticos, entre outras. A metalização de plásticos vem sendo aplicada para aperfeiçoar o acabamento, a decoração e muitas vezes para melhorar as propriedades das peças. Entre as melhorias de propriedades estão os aumentos da resistência à tração, ao choque e à flexão, aumento do efeito estético para comercialização, diminuição da absorção de umidade de água ou ar, aumento da tolerância à luz e ao calor, aumento da estabilidade aos produtos químicos e à corrosão. No que concerne à obtenção destes materiais convém mencionar que os plásticos podem ser metalizados por processos, como a eletrodeposição e a metalização a vácuo<sup>7</sup>. No caso dos filmes plásticos, estes podem ser produzidos pelo processo de metalização a vácuo, ou ainda por laminação<sup>4,6</sup>.

Um dos problemas decorrentes desta crescente aplicação de material plástico está no aumento do lixo sólido municipal. Em 1995, mais de 600 mil toneladas de lixo plástico foram geradas no Brasil e só a cidade de São Paulo produziu cerca de 12 mil toneladas por dia de lixo sólido, sendo 700 toneladas de embalagens plásticas. Desta forma, o destino final destes materiais constitui uma das preocupações da sociedade atual. Os plásticos são bastante resistentes às radiações, ao calor, ao ar e à água e se degradam muito lentamente no meio ambiente de maneira que a maior parte do resíduo plástico descartado permanece nos lixões ou vazadouros<sup>8</sup>. Uma alternativa para a redução dos resíduos de plásticos dos aterros sanitários seria a sua reciclagem. Os plásticos podem ser reciclados para a produção de novos materiais, normalmente com usos menos nobres como na construção civil, nas rodovias, na sinalização de estradas ou podem ser submetidos à reciclagem energética ou seja a incineração para produção de energia. Entretanto esta incineração deverá ser executada em condições controladas para evitar a produção de gases tóxicos, volatilização de metais pesados, ou ainda a contaminação ambiental por cinzas contendo elementos tóxicos.

Dentre os trabalhos sobre poluentes originários do processo de incineração dos plásticos destaca-se o de CHEN e YANG<sup>9</sup> que estudando os produtos da combustão de materiais plásticos verificaram a volatilização de Cd e Pb e também de compostos de Si, Pb e Ca nas cinzas. Também NAKAMURA et al.<sup>10</sup>, investigaram a origem e comportamento dos metais Pb, Cd e Sb dos materiais do lixo doméstico num incinerador de lixo sólido municipal. GERLING<sup>11</sup> estudou métodos de pós-tratamento de plásticos metalizados e afirma que na prática a seleção destes

métodos está baseada nas considerações econômicas entretanto, no futuro, a possibilidade da reciclagem de plásticos metalizados se tornará um critério muito importante para a escolha de processos de pós-tratamento.

O objetivo do presente trabalho foi determinar os constituintes inorgânicos presentes em amostras de plásticos metalizados, bem como caracterizar os tipos de polímeros. Estas determinações são de grande interesse na seleção de plásticos para reciclagem, incineração ou para um tratamento e aproveitamento destes materiais de maneira segura sem ocasionar danos ao meio ambiente.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Amostras de plástico metalizado e sua limpeza para AAN.** Estas amostras consistiram de plásticos metalizados de embalagens de alimentos, de cosméticos, peças de automóveis, discos CD e cartões de telefone. As amostras cortadas em pedaços de dimensões de cerca de 1 cm x 1 cm, foram lavadas com água deionizada e a seguir limpas com algodão embebido em hexano p.a. da Merck.

**Preparação de padrões de elementos.** Foram preparadas soluções padrão dos elementos presentes nas amostras por meio da dissolução dos elementos na forma metálica, de sais ou óxidos todos de grau p.a com reagentes apropriados. Para o caso dos padrões de Ni e Sn foram utilizadas soluções padrão da Spex CertiPrep adquiridas já prontas para uso. A partir das soluções padrão estoques destes elementos foram preparadas soluções padrão mais diluídas simples ou multielementares. Para irradiação no reator, 50  $\mu$ L destas soluções diluídas foram pipetados sobre tiras de papel Whatman nº 41, as quais foram colocadas num dessecador e após a secagem as tiras foram embaladas em invólucros de polietileno e seladas com o auxílio de um ferro elétrico para solda e folha de celofane. Estes invólucros foram confeccionados com folhas de polietileno transparentes, incolores, previamente lavadas com solução de ácido nítrico p.a. diluído e água destilada. As massas de elementos nos padrões variaram de 0,060 a 501,70  $\mu$ g,

**Procedimento para AAN.** A massa de cada amostra utilizada foi de cerca de 100 mg os quais foram pesados em invólucros de polietileno de dimensões 1,2 cm x 1,5 cm. Para irradiação, as amostras e os padrões sintéticos dos elementos foram acondicionados em dispositivos de alumínio "coelhos" e foram irradiados no reator IEA-R1m por um período de 16 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}$  n  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Para a medida das radioatividades, as amostras e os padrões foram fixados em pranchetas de aço inoxidável. A primeira medida foi efetuada após uma média de 5 dias de decaimento e a segunda após uma média de 10 dias de decaimento. Os tempos de medida variaram de 5400 a 6000s para os padrões e de 25000 a 50000s para as amostras. As medidas foram feitas no detector de Ge hiperpuro modelo GX2020 da Canberra, acoplado a um processador integrador de sinais modelo 1510 e à placa multianalisador sistema 100, também da marca Canberra. A resolução FWHM do sistema utilizado foi de 0,80 keV para fotopico 121,97 de  $^{57}\text{Co}$  e 1,80 keV para fotopico de 1332,49 keV da fonte de  $^{60}\text{Co}$ . Para a aquisição dos espectros utilizou-se o programa de computação S100 da Canberra e para processamento dos espectros, o programa VERSAO2, uma nova versão do programa VISPECT2<sup>12</sup>. A identificação dos radioisótopos foi feita pela meia vida e energia dos raios gama. Os radioisótopos utilizados com as suas respectivas energias de raio gamas e meias vidas foram:  $^{76}\text{As}$  (559,1 keV; 26,3 h),  $^{131}\text{Ba}$

(373,2/496,3 keV; 11,8 d),  $^{82}\text{Br}$  (554,4/776,5 keV; 35,3 h),  $^{47}\text{Ca}$  (1297,6 keV; 4,5 dias),  $^{115}\text{Cd}$  (336,3/527,9 keV; 53,5 h),  $^{60}\text{Co}$  (1173,2/1332,5 keV; 5,3 a),  $^{51}\text{Cr}$  (320,1 keV; 27,7 d),  $^{59}\text{Fe}$  (1099,2 keV; 44,5 d),  $^{58}\text{Co}$  (810,8 keV; 70,9 d),  $^{122}\text{Sb}$  (564,2 keV; 2,7 d),  $^{46}\text{Sc}$  (889,3 keV; 83,9 d),  $^{75}\text{Se}$  (264,7 keV; 119,8 d),  $^{113}\text{Sn}$  (391,7 keV; 115,1 d),  $^{65}\text{Zn}$  (1115,6 keV; 243,9 d). As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo, aplicando-se a relação<sup>13</sup>:

$$C_a = \left\{ m_p A_a e^{0,693 (t_{da} - t_{dp})/t_{1/2}} \right\} / [ A_p M_a] \quad (1)$$

Onde os índices  $a$  e  $p$  se referem à amostra e padrão, respectivamente;  $M_a$  = massa total de amostra;  $C_a$  = concentração do elemento na amostra ( $C_a = m_a/M_a$ );  $t_d$  = tempo de decaimento;  $m_p$  = massa do elemento padrão;  $A$  = taxa de contagens  $t_{1/2}$  = tempo de meia vida do radioisótopo.

**Análise de materiais de referência por AAN.** Para avaliar a exatidão e a precisão dos resultados da AAN foram analisados os materiais certificados de referência: NIST 1577b Bovine Liver SRM 1577b do National Institute of Standards and Technology, USA<sup>14</sup> e BCSS-1 Marine Sediment proveniente do National Research Council Canadá<sup>15</sup>. As condições experimentais utilizadas na análise dos materiais de referência foram as mesmas das análises das amostras de plástico com exceção do tempo de irradiação que foi de 8 horas. Para expressar os resultados das análises do material NIST 1577b Bovine Liver foi determinada a porcentagem de perda em peso na secagem e o valor obtido foi de 4,53%.

**Procedimento para análise por IR.** Para a análise das amostras de plásticos metalizados por IR, foi necessário separar o polímero da parte metalizada. Para isso as amostras foram mergulhadas em soluções de ácido nítrico ou clorídrico. Após a remoção da parte metálica, o polímero foi lavado com água deionizada e em seguida foi feita a secagem a temperatura ambiente. O estado físico da amostra, definiu a forma de preparação da amostra e o tipo de acessório a ser utilizado. As amostras que se apresentaram na forma de filmes transparentes, foram analisadas diretamente no espectrofotômetro. Para o caso de outras amostras como peças de automóveis, cartões de telefone e embalagens de cosméticos foi realizada a dissolução destas amostras em solventes orgânicos como clorofórmio, metil etil cetona ou acetato de etila. O polímero solubilizado foi depositado sobre um cristal de KBr e após a evaporação do solvente, o filme formado foi analisado diretamente no espectrofotômetro. As amostras insolúveis nos solventes mencionados, foram pirolisadas, e o vapor formado foi recolhido sobre cristal de KBr para análise. A análise para identificação de polímeros foi feita na região do infravermelho médio ou fundamental (2,5 a 25  $\mu\text{m}$ ), cuja frequência é da mesma magnitude da vibração dos átomos nas moléculas ( $10^{12} - 10^{14}$  Hz). A absorção da radiação pelas moléculas pode ser verificada por meio do espectro de absorção gerado<sup>16</sup>. O espectrofotômetro utilizado foi da marca FTIR Nicolet Magna IR 550 series II, com resolução de 4,0 cm, divisor de feixe de KBr, detetor DTGS KBr e número de varreduras de 64. O espectro foi obtido utilizando-se o programa OMNIC e para obtenção das bandas de absorção utilizou-se a função "find peaks". A identificação dos polímeros foi feita por comparação dos espectros das amostras com espectros padrões contidos na biblioteca Hummel Polymer and Additives<sup>17</sup> e interpretação das bandas de absorção de acordo com a literatura<sup>18-21</sup>.

**Análise por calorimetria de varredura diferencial (DSC).** Na análise por DSC, utiliza-se um analisador térmico onde se coloca a amostra e uma referência (ou

padrão inerte). Ambas são aquecidas e a temperatura é controlada por um sistema que monitora separadamente amostra e referência. A amostra ao ser aquecida apresenta uma variação no fluxo de calor em função da mudança térmica e a referência sendo inerte, não sofre tais variações. Para compensar a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, ocorre a variação do fluxo de calor de maneira a mantê-las na mesma temperatura<sup>22,23</sup>. O resultado desta análise é obtido na forma gráfica, denominada curva DSC ou traço DSC, onde pode se obter a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero e/ou o pico de cristalização ( $T_c$ ), exotérmico, e/ou o pico de fusão ( $T_m$ ), endotérmico. Neste trabalho cada amostra de 5 mm x 5 mm (5 a 10 mg), limpas com água deionizada e hexano e secas a temperatura ambiente foi submetida à análise no analisador térmico modelo DSC 910 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para faixa temperatura de 20 a 350 °C. Na identificação os picos obtidos nas curvas DSC das amostras foram comparados com aqueles apresentados por BRANDUP<sup>24</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados das análises de As, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Sc, Se, Sn e Zn em embalagens plásticas metalizadas de diferentes tipos de alimentos e cosméticos. Como pode ser visto nestas Tabelas, para algumas amostras nem todos os elementos foram detectados, devido às suas baixas concentrações ou interferências na análise. Também se verifica nestas Tabelas que as faixas de concentrações são muito amplas, variando de níveis de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  a percentagens. Os elementos Br, Co, Cr, Sb, Sc e Zn foram encontrados em todas as amostras de embalagens analisadas. O elemento tóxico As foi encontrado em algumas amostras de embalagens porém em teores menores que  $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os teores de Cr nestas amostras variaram de 0,12 a  $55 \mu\text{g g}^{-1}$ . Somente uma amostra de embalagem (CP1) de cosmético apresentou as mais altas concentrações de vários elementos como As, Cd e Se.

Elemento	Amostras de embalagens de alimentos				
	AE1	AE2	AE3	AE4	AE5
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	*	138 ± 6	191 ± 4		
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$		35 ± 4	280 ± 50		
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	552 ± 15**	682 ± 8	1649 ± 68	1555 ± 68	1752 ± 14
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$		306 ± 77			
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$		985 ± 142			
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	14 ± 7	179 ± 5	24 ± 3	230 ± 6	3922 ± 49
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,24 ± 0,03	163 ± 2	2,22 ± 0,09	0,17 ± 0,07	1,44 ± 0,04
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	12,1 ± 0,9		25 ± 2		918 ± 7
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$			1,9 ± 0,7		13 ± 1
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	7,2 ± 0,6	36297 ± 113	17116 ± 55	44346 ± 140	54 ± 1
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	2,1 ± 0,2	129,4 ± 0,7	135,5 ± 0,7	74,2 ± 0,7	22,4 ± 0,7
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	38 ± 10	3591 ± 85	2188 ± 68	3158 ± 89	87 ± 28
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	640 ± 2	10,1 ± 0,2	23,1 ± 0,3	13,7 ± 0,2	1088 ± 5

\* Os espaços em branco indicam que o elemento não foi detectado

\*\*A incerteza foi calculada usando os erros das medidas das taxas de contagem da amostra e padrão.

Tabela 1. Concentrações dos elementos nos plásticos metalizados de embalagens de alimentos

Elemento	Amostras de embalagens plásticas metalizadas de cosméticos					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	386 $\pm$ 6	5,9 $\pm$ 0,6	194 $\pm$ 25	1,4 $\pm$ 0,6	4,4 $\pm$ 0,5	5 $\pm$ 1
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	181 $\pm$ 4		14 $\pm$ 1			
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	431 $\pm$ 9	359 $\pm$ 7	120 $\pm$ 3	95 $\pm$ 4	315 $\pm$ 5	630 $\pm$ 40
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	148 $\pm$ 47	158 $\pm$ 23	254 $\pm$ 32	208 $\pm$ 16	134 $\pm$ 14	
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	518180 $\pm$ 8220	28,9 $\pm$ 9,1				
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	3611 $\pm$ 50	2592 $\pm$ 38	79 $\pm$ 3	18 $\pm$ 1	38 $\pm$ 2	3278 $\pm$ 32
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	54,9 $\pm$ 0,6	0,98 $\pm$ 0,02	0,12 $\pm$ 0,03	0,121 $\pm$ 0,009	2,59 $\pm$ 0,03	5,18 $\pm$ 0,05
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	34 $\pm$ 2	58 $\pm$ 2	7 $\pm$ 2	6,4 $\pm$ 0,7	18 $\pm$ 1	20 $\pm$ 2
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$		1,1 $\pm$ 0,4				
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5888 $\pm$ 52	15,0 $\pm$ 0,5	77 $\pm$ 2	3,8 $\pm$ 0,3	8,0 $\pm$ 0,2	18 $\pm$ 1
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	113,9 $\pm$ 0,8	1,4 $\pm$ 0,2	45,5 $\pm$ 0,5	0,45 $\pm$ 0,09	5,0 $\pm$ 0,1	19,8 $\pm$ 0,2
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	33006 $\pm$ 140		2230 $\pm$ 35			36 $\pm$ 11
Sn, $\mu\text{g g}^{-1}$					2,3 $\pm$ 0,4	8,2 $\pm$ 0,9
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	593 $\pm$ 3	10,4 $\pm$ 0,2	152 $\pm$ 1	14,5 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,9	107,6 $\pm$ 0,5

Tabela 2. Concentrações dos elementos em plásticos metalizados de embalagens de cosméticos

Na Tabela 3 estão os resultados das análises de plásticos metalizados de peças de automóveis, os quais mostram que há grande variabilidade em suas concentrações, dependendo da peça analisada.

Elemento	Amostras de plástico metalizado de peças de automóveis			
	AC1	AC2	AC3	AC10
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$		258 $\pm$ 5	60 $\pm$ 3	
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$		51 $\pm$ 2	4,5 $\pm$ 0,5	
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	331 $\pm$ 2	546 $\pm$ 6	543 $\pm$ 4	14819 $\pm$ 75
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	109 $\pm$ 12	272424 $\pm$ 5285	85 $\pm$ 19	
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	73 $\pm$ 6		64 $\pm$ 14	410 $\pm$ 77
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	3743 $\pm$ 36	156 $\pm$ 6	3064 $\pm$ 30	
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	4,01 $\pm$ 0,04	7,50 $\pm$ 0,08	24,6 $\pm$ 0,2	2,01 $\pm$ 0,06
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$		203 $\pm$ 6	10 $\pm$ 2	90 $\pm$ 3
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5,2 $\pm$ 0,2	28,6 $\pm$ 0,8	49,5 $\pm$ 0,5	5538 $\pm$ 48
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$		150,8 $\pm$ 0,8	10,7 $\pm$ 0,3	13,9 $\pm$ 0,4
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$			414 $\pm$ 38	
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,0 $\pm$ 0,1	1068 $\pm$ 4	14,2 $\pm$ 0,2	82,4 $\pm$ 0,5

Tabela 3. Concentrações de elementos em plásticos metalizados de peças de automóveis

Na Tabela 4, nos resultados de plástico metalizado dos discos CD foram encontrados os elementos Ba, Br, Ca, Co, Cr, Sb, Sc e Zn em concentrações relativamente baixas. Já as análises do cartão de telefone indicaram elementos tóxicos com As, Cd, Ni e Sn. Os teores de Ni encontrados foram da ordem de 0,1% e do Sn da ordem de 7,3%.

Elemento	Amostras de plástico metalizado de discos CD e cartões de telefone			
	CD	CD	Cartão de telefone	Cartão de telefone
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	1,3 $\pm$ 0,5		747 $\pm$ 43	775 $\pm$ 68
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,3 $\pm$ 0,6	379 $\pm$ 3	23874 $\pm$ 212	613 $\pm$ 7
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	276 $\pm$ 8	452 $\pm$ 10	725 $\pm$ 23	2179 $\pm$ 43
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	31 $\pm$ 12	68 $\pm$ 15	7938 $\pm$ 201	9430 $\pm$ 249
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$				37236 $\pm$ 274
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	22 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1		668 $\pm$ 15
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,166 $\pm$ 0,008	0,45 $\pm$ 0,01	8,6 $\pm$ 0,1	7,3 $\pm$ 0,1
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,7 $\pm$ 0,4		9 $\pm$ 2	11 $\pm$ 2
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$			1115 $\pm$ 6	1033, $\pm$ 6
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	155,2 $\pm$ 0,8	3,8 $\pm$ 0,3	430 $\pm$ 3	457 $\pm$ 3
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,82 $\pm$ 0,07	0,06 $\pm$ 0,03	177 $\pm$ 1	166 $\pm$ 1
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$			4405 $\pm$ 87	9572 $\pm$ 93
Sn, $\mu\text{g g}^{-1}$			69176 $\pm$ 814	78626 $\pm$ 922
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,28 $\pm$ 0,07	5,81 $\pm$ 0,07	3,5 $\pm$ 0,1	5,3 $\pm$ 0,4

Tabela 4. Concentrações de elementos em plásticos metalizados de discos CDs e cartões de telefone.

Com relação à análise da precisão e exatidão dos resultados obtidos neste trabalho, convém salientar que a principal dificuldade neste estudo é a falta de material de referência de plástico com resultados de análise certificados. No presente trabalho utilizaram-se os materiais de referência NIST 1577b Bovine Liver<sup>14</sup> e NRCC BCSS-1 Marine Sediment<sup>15</sup>, cujas médias dos resultados para As, Br, Co, Cr, Fe, Ni, Se e Zn são apresentados na Tabela 5.

Os resultados apresentam, em geral, uma boa concordância com os valores certificados com porcentagem de erros relativos inferiores a 12,8% e boa precisão com desvios padrões relativos variando de 0,25 a 8,6%. Os resultados menos exatos foram obtidos para os elementos Ni e Se devido às baixas taxas de contagens obtidos na medida dos <sup>58</sup>Co e <sup>75</sup>Se.

Os resultados da identificação dos polímeros estão apresentados na Tabela 6. Nas embalagens de alimentos foram identificados polietileno de alta, média e baixa densidade, polipropileno e poli(tereftalato de etileno). Nas embalagens de cosméticos foram identificados polipropileno e poliestireno. Nas amostras de peças de automóveis foram identificados poli(metacrilato de metila), terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno e policarbonato. As amostras CP1 e AC2 não

apresentaram resultados conclusivos. Os discos CD são de policarbonato e os de cartão de telefone são de terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.

Elemento	Material de referência*	Este Trabalho $x \pm s^{**}$	Erro relativo percentual	$S_r^{***}$ , %	Valores certificados <sup>14, 15</sup>
As	(1)	0,040 ± 0,009	3	22,5	(0,05)****
	(2)	11,4 ± 0,2		1,7	11,1 ± 1,4
Br	(1)	10,46 ± 0,07		0,7	(9,7)
Co	(1)	0,301 ± 0,006	5,3	2	(0,25)
	(2)	12,01 ± 0,09		0,75	11,4 ± 2,1
Cr	(2)	138,6 ± 0,8	12,6	0,58	123 ± 14
Fe	(1)	169 ± 4	8,2	2,4	184 ± 15
	(2)	33417 ± 85	1,6	0,25	32900 ± 980
Ni	(2)	70 ± 6	26,6	8,6	55,3 ± 3,6
Se	(1)	0,88 ± 0,03	20,5	3,4	0,73 ± 0,06
Zn	(1)	119,0 ± 0,5	6,7	0,42	127 ± 16
	(2)	125 ± 1	4,8	0,8	119 ± 12

\*(1) NIST 1577b Bovine Liver<sup>14</sup>; (2) NRCC - BCSS-1 Marine Sediment<sup>15</sup>

\*\* $x \pm s$  - média aritmética e desvio padrão.

\*\*\*  $S_r$  - desvio padrão relativo

\*\*\*\*Números entre parênteses indicam valores informativos

Tabela 5. Concentrações dos elementos em materiais de referência NIST 1577b Bovine Liver e no NRCC BCSS-1 Marine Sediment. Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Amostras	IR	DSC
	Polímeros*	Polímeros ( Temperatura; Tm/Tg, em °C)
AE1	PP; PE	LDPE (Tm = 99); HDPE( Tm = 131); PP (Tm = 166)
AE2	PE; PET	LDPE (Tm = 109); PE (Tm = 124 ); PET (Tm = 251)
AE3	PP	HDPE (Tm = 130 ); PP(Tm = 169 )
AE4	PE; PET	PE (Tm = 125 ); PET(Tm = 251 )
AE5	PE	LDPE (Tm = 101 )
CP1	**	
CP2	PP	PP (Tm = 166)
CP3	PP	PP (Tm = 166)
CP4	PP	PP (Tm = 164)
CP5	PP	PP (Tm = 166)
CP6	PS	PS (Tg = 95)
AC1	PMMA	PMMA (Tg = 113 )
AC2		
AC3	ABS	ABS (Tg = 109 )
AC10	PC	PC (Tg = 146)
CD	PC	PC (Tg = 150 )
CD	PC	PC (Tg = 147)
Cartão de telefone	ABS	ABS (Tg = 113)
Cartão de telefone	ABS	ABS (Tg = 106)

\*polietileno de alta (HDPE), média (PE) e baixa densidade (LDPE); polipropileno (PP); poli(tereftalato de etileno) (PET); terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS); poliestireno (PS); poli(metacrilato de metila) (PMMA); policarbonato (PC).

\*\*Os espaços em branco significam resultados não conclusivos.

Tabela 6. Resultados da identificação dos polímeros nas amostras AE – embalagens de alimentos, CP – embalagens de cosméticos, AC – peças de automóvel, CD – discos CD e cartões de telefone

## CONCLUSÕES

A AAN foi bastante adequada na caracterização dos componentes inorgânicos em plásticos metalizados devido ao seu caráter multielementar para análise de uma ampla faixa de concentrações, à boa exatidão e precisão dos resultados e principalmente devido à não necessidade de dissolução das amostras que, no caso de plásticos metalizados, é bastante difícil. Concluiu-se também que certos tipos de embalagens metalizadas de cosméticos, assim como os cartões telefônicos, podem constituir uma possível fonte de contaminação ambiental de elementos tóxicos como Cd e Sn. As análises por IR e DSC foram importantes na caracterização das matrizes poliméricas. Existe a necessidade de pesquisas sobre reciclagens mecânicas desses polímeros metalizados, pois não existem publicações sobre o assunto em revistas especializadas.

**Agradecimentos:** Ao CNPq, FAPESP e Laboratório DuPont & SENAI.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SPIETH, E.H. Mercado Brasileiro de Plásticos- In: I Congresso Brasileiro de Polímeros, Assoc. Bras. Pol. ABPol, SP, 1991, p. 30 -34.
- (2) MONCORVO, Z. Indústria do plástico busca novas saídas. **Plástico moderno**, dez./jan., 2000, p.36 - 37.
- (3) PETER, J. Oferta de resinas atinge 4,4 milhões de t em 2000. **Plástico moderno**, dez./jan., 2000, p.14-15 .
- (4) SINO, M.A. Plástico lidera as vendas de material de embalagem. **Plástico moderno**, n.º 254, maio, 1995, p.12 - 22.
- (5) SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA,L.M.M., The impact of plastics packages on the food industry. In: 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, Assoc. Bras. Pol. **Anais**. São Paulo: ABPol, , 1993, p. 73-79.
- (6) SINO, M.A. Cresce a produção de filmes com barreira. **Plástico moderno**, n.º 282, setembro, 1997, p.24 - 31.
- (7) STOECKHERT,K.; BURKART, W.; IRMSCHER, P.; KÜHNE, G.; LENDLE, E.; MÜLLER, J.; OEBIUS, E.; ROTH, E.; SCHMIDT, P., WALTER, H.; WINTERHALTER, H. **Tratamiento de las superficies de plástico**. Barcelona: Editorial Gustavo Gili, 1977.
- (8) WIEBECK, H.; PIVA, A.N.; ANGELATAKIS, A. R.; RISSO, W.M.; SCHWARZ, L.B.; SOARES, M.A., Dificuldades na reciclagem do plástico do resíduo sólido urbano do lixão. In: 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, v.2, Assoc. Bras. Pol. **Anais**. RJ: ABPol, 1995, p. 1183-1186.
- (9) CHEN, C.N., YANG, W.F., Metal volatility during plastic combustion. **Journal of environmental science and health**, part a – toxic/hazardous substances & environmental engineering, 1998, p.783-799.

- (10) NAKAMURA, K., KINOSHITA, S., TAKATSUKI, H. The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste management*, 16: (5-6), 1996, p.509-517.
- (11) GERLING, F., Metallized plastic housings – comparison of post treatment methods”, Munich: Carl Hanser Verlag, *Kunststoffe-Plast Europe*, 84: (7) 899 - & jul 1994.
- (12) PICCOT, D., Comunicação Pessoal.
- (13) DE SOETE, D.; GILBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron activation analysis**. NY: Wiley-Interscience, 1972, p.140.
- (14) NRC, Certified values for BCSS-1 Marine Sediment, National Research Council, Canada 1987.
- (15) NIST, Certificate of analysis, SRM 1577b Bovine Liver, National Institute of Standards and Technology 1991.
- (16) OLSEN, E.D., **Métodos ópticos de análisis**. Barcelona: Editorial Reverté, 1990.
- (17) NICOLET, Hummel Polymer Library. Version 1.02. Nicolet Inst. Corp. 1985.
- (18) COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E., **Introduction to infrared and raman spectroscopy**, 3<sup>rd</sup>ed, Boston: Academic, 1990.
- (19) KOENIG, J.L. **Spectroscopy of polymers**. Washington: ACS, 1992.
- (20) SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3<sup>a</sup>ed. RJ: Guanabara, 1987.
- (21) SMITH, A. Lee **Applied infrared spectroscopy – Fundamentals, techniques, and analytical problem-solving**. vol 54, New York, NY, John Wiley and Sons, 1979.
- (22) BILLMEYER, F.W. **Textbook of polymer science**. 3<sup>a</sup> ed., NY: Intersc. Publ.; 1984.
- (23) SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. 2<sup>nd</sup>ed. NY: John Wiley and Sons, 1992.
- (24) BRANDUP, J. - **Polymer handbook**, 2<sup>nd</sup>ed, NY: John Wiley and Sons, 1989.

## **Analysis of chemical elements and identification of polymers in metallized plastic materials**

Eufemia Paez Soares  
Mitiko Saiki  
Hélio Wiebeck

### **ABSTRACT**

This work presents results obtained in the analysis of metallized plastic materials by neutron activation analysis and the results of identification of polymers by infrared spectroscopy (IR) and differential scanning calorimetry (DSC). Metallized plastic samples were obtained from food, and cosmetic packagings, automobile accessories, magnetic cards and CD (discs). Samples and standards of elements were irradiated under thermal neutron flux of the IEA-R1m nuclear reactor and the induced gamma ray activities were measured using a hyperpure Ge detector coupled to a gamma ray spectrometry. Toxic elements such as As, Cd, Cr, Ni, Sb and Sn as well as non toxic elements as Ba, Ca, Co, Fe, Sc, Se and Zn were determined and their concentrations

presented a large variability. Besides some elements were not detected in all the samples. Results of the IR and DSC tests indicated that polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate), polycarbonate, acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer are types of polymers used in metallized plastics.

**Keywords:** elemental analysis, polymers, metallized plastics