



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS EM  
PLÁSTICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE  
POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

**SANDRA FONSECA MATEUS**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Mitiko Saiki**

**São Paulo  
1999**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS EM  
PLÁSTICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE  
POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

**SANDRA FONSECA MATEUS**



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora: Dra. Mitiko Saiki

**São Paulo**

**1999**

Se eu pudesse viver a minha vida, na próxima,  
Trataria de cometer mais erros.  
Não tentaria ser tão perfeito, relaxaria mais.  
Seria mais tolo ainda que tenho sido.  
Correria mais riscos, viajaria mais,  
Contemplaria mais entardeceres,  
Subiria mais montanhas, nadaria mais rios.  
Iria a mais lugares onde nunca fui,  
Tomaria mais sorvetes e menos lentilhas,  
Teria mais problemas reais e menos imaginários.  
Eu fui uma dessas pessoas que viveu sensata e  
produtivamente cada minuto da sua vida,  
Claro que tive momentos de alegria.  
Mas se pudesse voltar a viver,  
Trataria de ter somente bons momentos.  
Porque, se não sabem, disso é feita a vida,  
Só de momentos, não os perca agora.  
Eu era um desses que nunca ia a parte alguma  
Sem um termômetro, uma bolsa de água quente,  
um guarda-chuva, e um pára-quedas.  
Se eu voltasse a viver, começaria a andar descalço  
No começo da primavera e continuaria assim  
Até o fim do outono.  
Daria mais voltas na minha rua,  
Contemplaria mais amanheceres,  
E brincaria com mais crianças,  
Se tivesse outra vez uma vida pela frente.  
Mas, já viram, tenho oitenta e cinco anos  
E sei que estou morrendo

Ao meu “mestre” Ulli Meier,  
pelo apoio, paciência e grande  
incentivo, sem os quais não con-  
seguiria realizar este trabalho

Aos meus pais, Marilena e Sílvio,  
por terem construído a  
pessoa que hoje sou

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Mitiko Saiki pela orientação, paciência, interesse e amizade demonstrados no decorrer destes anos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck da Escola Politécnica da USP, pelas amostras, e pelas contribuições nos esclarecimentos de dúvidas durante a realização deste trabalho.

À Dra. Marina B. A. Vasconcellos, Chefe da Supervisão da Radioquímica pela oportunidade concedida pela realização e pelo constante estímulo .

Aos amigos Amilton, Marília, Roberto (Japa), Sheila, Fábio Pellegati, Rubens, Cris e Beto pelo apoio e amizade sempre presentes.

Aos meus pais, mais uma vez, que provavelmente deixaram muitos de seus sonhos de lado para que eu conseguisse realizar-me pessoalmente.

Aos meus irmãos Sérgio e Márcia pela constante força, e também à Fátima e Maurício.

Aos integrantes da Radioquímica: Tata, Aninha, Déborah, Verinha, Rose, Ieda, Casimiro, Edson Moreira, Regina, Ricardo e Edson Alves, pelo incentivo e amizade demonstrados nestes anos.

Aos meus amigos Márcio, Cristiane, César, Adriana, Cássia, Denise, Marcelo Tamashiro e Ronei, que de uma maneira ou de outra, sempre estiveram presentes na conquista deste título.

Ao pessoal da BASF S.A.: Ulli Meier, gerente de produção agro; Márcia,

secretária da gerência de produção; Nogueira, coordenador de produção do Kresoxim-methyl; Zuffo, chefe de logística agro; Atilano, chefe de produção do Kresoxim-methyl e Alessandro, chefe de formulações agro, que sempre demonstraram apoio, amizade e confiança durante a realização deste meu trabalho de mestrado.

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram com força moral para a conclusão deste trabalho.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro e pela concessão de uma bolsa durante o primeiro ano de mestrado.

**“Finalmente, agradeço ao Sergio, uma pessoa muito importante que vem me dando um sentido maior de viver e a esperança de dias muito felizes”.**

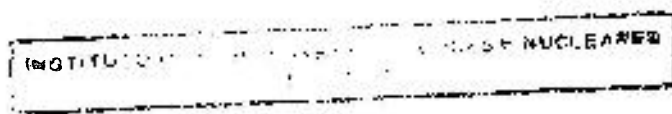
# DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS EM PLÁSTICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Sandra Fonseca Mateus

## RESUMO

Com a crescente aplicação do material plástico nos diversos tipos de produtos e embalagens, a determinação de seus constituintes inorgânicos tem sido de grande interesse. Os materiais plásticos podem conter elementos tóxicos oriundos de aditivos, catalisadores, bem como de seu processamento e reciclagem. Os plásticos contendo estes elementos podem constituir uma fonte de poluição ambiental quando há incineração dos lixos sólidos ou ainda, tais elementos presentes em embalagens podem migrar para o seu conteúdo.

No presente trabalho, o método de análise por ativação com nêutrons instrumental foi aplicado para análise de embalagens plásticas de alimentos, de produtos de limpeza, materiais hospitalares e pigmentos conhecidos como concentrados de cor, em inglês - master batch. Foram analisados nestes materiais os elementos As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti e Zn, por meio de irradiações longas no reator IEA-R1 m, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13}$  n  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ , e as medidas de atividade foram feitas em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detetor de Ge hiperpuro e eletrônica associada.



O efeito da atenuação do fluxo de nêutrons pela matriz de plástico bem como a qualidade dos resultados com relação a precisão e exatidão foram inicialmente avaliados neste trabalho.

Os resultados obtidos para as amostras de plástico indicaram uma grande variabilidade de  $\mu\text{g} / \text{kg}$  a níveis de percentagens nas concentrações de elementos obtidos para amostras do mesmo tipo, cor e uso. Em geral, conforme esperado, plásticos coloridos apresentaram concentrações de elementos mais altas que aquelas obtidas para amostras transparentes, incolores ou leitosas. Os elementos Cd, Cr e Sb foram encontrados em algumas amostras em concentrações superiores aos valores permitidos para rejeitos químicos pela Comunidade Européia, uma vez que não existem valores limites estabelecidos para rejeitos químicos pela Legislação Brasileira.

Resultados obtidos indicam a viabilidade do uso do método por ativação com nêutrons na análise de plásticos, devido a sua alta sensibilidade, que pode ser comprovada pelos valores de limite de detecção obtidos, bem como pelo seu caráter não destrutivo e a possibilidade de determinação simultânea de vários elementos em uma ampla faixa de concentrações.

O trabalho faz também algumas considerações básicas sobre plásticos e metodologia de análise por ativação.

# DETERMINATION OF INORGANIC COMPONENTS IN PLASTICS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Sandra Fonseca Mateus

## ABSTRACT

With the increase in the use of plastic for manufacturing several types of products and packing materials, the determination of their inorganic components has become of great interest. Plastic materials may contain toxic elements from additives, catalysts, and also from their production or recycling process. Plastics containing such elements may constitute a source of environmental pollution due to the solid waste incineration and also a risk for human health, once these elements can migrate to the packing content.

In this work, the instrumental neutron activation analysis method was applied to the analysis of several plastic materials, such as food packing, cleaning products packing, plastics materials used in medicine and also master batch plastic samples. The analyzed elements were As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti and Zn, and the sample irradiation was carried out at IEA-R1 nuclear reactor, for eight hours and under a thermal neutron flux of  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . The radionuclides activities were measured using a gamma-ray spectrometer comprising a hyperpure Ge detector and associated electronics. The neutron flux attenuation effects that could be caused by plastic and the quality of results in

accuracy and precision terms were also evaluated in this work.

The results obtained at the present work for plastic samples indicated a great variability in the concentrations of these elements, from  $\mu\text{g} / \text{kg}$  to percentage, for samples of the same type, color and use. In general, as expected, colored plastics presented higher concentrations than those obtained for colorless or transparent plastics. The elements Cd, Cr and Sb were found in a few samples in concentrations higher than the legal standard values established by European Community, once in Brazil there is no established legal standard values for chemical rejects .

In brief, results obtained in this work indicate the method viability in plastics analysis, mainly because of its great sensitivity, assured by detection limits values and also because of its non destructive character and the possibility of simultaneous determination of several elements, in a great concentration range.

In the present work some considerations are made as well about plastics and the neutron activation analysis method.

## SUMÁRIO

### Página

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>1.1 Análise de plásticos para identificação de possíveis fontes poluidoras do meio ambiente</b> .....	04
<b>1.2 Análise de plásticos para estudo da migração de seus componentes inorgânicos e para uso na manufatura de produtos de alta pureza</b> .....	07
<b>1.3 Materiais plásticos de referência</b> .....	11
<b>1.4 Metodologias analíticas utilizadas na análise elementar de plásticos</b> .....	13
<b>CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PLÁSTICOS</b> .....	20
<b>2.1 Conceitos gerais sobre plásticos e polímeros</b> .....	20
<b>2.2 Tipos de plásticos</b> .....	23
2.2.1 Poli (tereftalato de etileno).(PET).....	24
2.2.2 Polietileno de alta densidade -(PEAD).....	24
2.2.3 Polietileno de baixa densidade - (PEBD).....	25
2.2.4 Polipropileno - (PP).....	25
2.2.5 Poliestireno - (PS).....	25
2.2.6 Poli (cloreto de vinila) - (PVC).....	26
2.2.7 Poli (acrilato de metila) - (PMA acrílico) e Poli (metacrilato de metila) - (PMMA acrílico).....	26
2.2.8 Policarbonato - (PC).....	27

2.2.9 Poliamidas alifáticas – náilon – (PA).....	28
<b>2.3 Aditivos adicionados aos plásticos.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Corantes ou pigmentos.....	31
2.3.2 Cargas.....	31
2.3.3 Plastificantes.....	32
2.3.4 Lubrificantes.....	33
2.3.5 Estabilizantes.....	33
2.3.6 Antioxidantes.....	34
2.3.7 Agentes antibloqueios.....	35
2.3.8 Retardantes de chama.....	35
2.3.9 Agentes antiestáticas.....	35
<b>2.4 Principais utilizações de compostos a base de metais pesados como aditivos.....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Princípio da análise por ativação.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 Fontes de partículas para ativação.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 Medidas da radiação.....</b>	<b>42</b>
<b>3.4 Análise por ativação com nêutrons instrumental - (AANI).....</b>	<b>44</b>
<b>3.5 Análise de espectros gama.....</b>	<b>45</b>
<b>3.6 Limites de detecção.....</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 Amostras de plástico analisadas .....</b>	<b>50</b>

4.1.1 Coleta das amostras.....	50
4.1.2 Limpeza das amostras de plástico.....	51
<b>4.2 Procedimento para análise de plástico pelo método de AANI ....</b>	<b>52</b>
4.2.1 Preparação dos padrões de elementos .....	52
4.2.2 Procedimento para análise.....	54
<b>4.3 Análise de materiais de referência.....</b>	<b>55</b>
4.3.1 Avaliação da precisão e exatidão dos resultados pela análise de materiais de referência.....	56
4.3.2 Avaliação da precisão de resultados na análise de plásticos.....	57
<b>4.4 Estudo do efeito da atenuação do fluxo neutrônico pela amostra de plástico.....</b>	<b>58</b>
<b>4.5 Determinação de limites de detecção.....</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>5.1 Avaliação da exatidão e precisão dos resultados pela análise de materiais de referência.....</b>	<b>60</b>
<b>5.2 Avaliação da precisão dos resultados na análise de plásticos.....</b>	<b>63</b>
<b>5.3 Estudo do efeito da atenuação do fluxo de nêutrons na análise de plástico.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4 Análise de amostras de plásticos.....</b>	<b>66</b>
<b>5.5 Análise das amostras de concentrado de cor (náilon-6).....</b>	<b>73</b>
<b>5.6 Limites de detecção.....</b>	<b>75</b>

<b>5.7 Conclusões.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Fotografia de embalagens plásticas coletadas.....	19
Figura 2. Esquema da fabricação de plástico.....	21
Figura 3. Simbologias utilizadas para identificação dos plásticos.....	29
Figura 4. Disposição dos aferidores de Au-Al no cilindro de polietileno.....	59
Figura 5. Valores normalizados das concentrações dos elementos nos materiais de referência.....	62

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Tipos de pigmentos e suas propriedades e toxicidades.....	32
Tabela 2. Preparação das soluções padrões estoques de elementos.....	53
Tabela 3. Padrões utilizados nas análises de plástico.....	54
Tabela 4. Características dos radioisótopos utilizados neste trabalho.....	56
Tabela 5. Análises dos materiais de referência.....	61
Tabela 6. Análises de uma amostra de plástico em replicatas.....	63
Tabela 7. Análises da amostra de poliestireno reciclado cinza em replicatas.....	65
Tabela 8. Resultados normalizados das taxas de contagem do $^{198}\text{Au}$ .....	66
Tabela 9. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de alimentos.....	69
Tabela 10. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de produtos de limpeza.....	70
Tabela 11. Análises das amostras de sacolas plásticas de cores diversas.....	71
Tabela 12. Comparação dos valores máximos dos elementos obtidos neste trabalho e os limites máximos estabelecidos pela Comunidade Européia.....	72
Tabela 13. Análises de produtos plásticos hospitalares.....	73
Tabela 14. Constituintes inorgânicos encontrados em amostras de náilon-6.....	74
Tabela 15. Valores de limite de detecção.....	75

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Tipos de pigmentos e suas propriedades e toxicidades.....	32
Tabela 2. Preparação das soluções padrões estoques de elementos.....	53
Tabela 3. Padrões utilizados nas análises de plástico.....	54
Tabela 4. Características dos radioisótopos utilizados neste trabalho.....	56
Tabela 5. Análises dos materiais de referência.....	61
Tabela 6. Análises de uma amostra de plástico em replicatas.....	63
Tabela 7. Análises da amostra de poliestireno reciclado cinza em replicatas.....	65
Tabela 8. Resultados normalizados das taxas de contagem do $^{198}\text{Au}$ .....	66
Tabela 9. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de alimentos.....	69
Tabela 10. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de produtos de limpeza.....	70
Tabela 11. Análises das amostras de sacolas plásticas de cores diversas.....	71
Tabela 12. Comparação dos valores máximos dos elementos obtidos neste trabalho e os limites máximos estabelecidos pela Comunidade Européia.....	72
Tabela 13. Análises de produtos plásticos hospitalares.....	73
Tabela 14. Constituintes inorgânicos encontrados em amostras de náilon-6.....	74
Tabela 15. Valores de limite de detecção.....	75

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se observado uma crescente utilização de materiais plásticos na manufatura de diversos tipos de produtos e de embalagens, tais como de alimentos, remédios e produtos de limpeza. Os plásticos são utilizados em grande escala em vários produtos, como em peças automobilísticas, equipamentos eletrônicos, materiais de construção, materiais hospitalares, utensílios domésticos entre outros.

Os materiais plásticos, após sua utilização, podem ser reaproveitados de duas formas: por meio de sua reciclagem ou pela sua reutilização. Caso não sejam reaproveitados, os plásticos são submetidos a incineração ou dispostos em aterros sanitários. Estas duas últimas alternativas têm sido criticadas por ecologistas, uma vez que, no caso da incineração do plástico, há possibilidade de formação de cinzas contaminadas com elementos pesados, e, no caso da disposição do plástico em aterros sanitários, existe o problema da exiguidade de espaço urbano disponível para armazenar as crescentes quantidades de lixo não biodegradável<sup>(1)</sup>.

O processo de reciclagem do plástico é uma prática que visa o reaproveitamento do material plástico e, conseqüentemente, a diminuição do volume de plásticos no lixo sólido municipal. Entretanto, para esta reciclagem

ser bem sucedida, é necessário que estejam perfeitamente ajustadas as quatro etapas que constituem o seu processo que são: (1) coleta; (2) separação; (3) processamento e recuperação do material plástico e (4) desenvolvimento de mercado para as aplicações do material reciclado<sup>(1)</sup>.

Geralmente a maior parte do material plástico não é reutilizada e nem tampouco reciclada. Com isto, o volume de material plástico no lixo sólido municipal torna-se significativo, e os problemas ambientais que podem ser gerados vêm se tornando, a cada dia, uma preocupação mundial.

Face ao exposto, verifica-se a necessidade de se conhecer a composição química destes materiais plásticos, uma vez que eles podem conter elementos tóxicos e os plásticos constituem de 5 a 8 % do lixo sólido municipal<sup>(2)</sup>. A cidade de São Paulo, por exemplo, gera cerca de 15.000 toneladas por dia de resíduos sólidos das quais cerca de 700 toneladas por dia são constituídas de embalagens plásticas. Os plásticos podem conter componentes inorgânicos tais como As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti e Zn. Portanto, quando o material plástico é incinerado, os elementos pesados nele presentes concentram-se nas cinzas, e, para evitar danos ambientais, torna-se importante avaliar as concentrações destes metais nos materiais plásticos.

Os compostos destes metais provém dos aditivos utilizados como estabilizantes, retardantes de chama, pigmentos ou corantes do plástico, e

também do processo de manufatura ou reciclagem do material plástico. Portanto, a determinação quantitativa destes elementos nestes produtos plásticos nos fornece valiosas informações de interesse às indústrias de plástico para aprimoramento da qualidade de seus produtos bem como a entidades preocupadas com a preservação do meio ambiente e da saúde da população para a identificação das possíveis fontes poluidoras do meio ambiente.

Além disso, na seleção de embalagens plásticas para acondicionamento de alimentos e produtos farmacêuticos, as análises destas embalagens são relevantes para evitar o problema de contaminação do seu conteúdo pela migração dos elementos neles presentes, ou ainda, para aplicação dos plásticos na manufatura de produtos de alta pureza como materiais hospitalares e também, materiais plásticos aplicados na microeletrônica.

A revisão bibliográfica realizada sobre análise de constituintes inorgânicos em plásticos, que será apresentada a seguir, indica que o tema vem sendo assunto de inúmeras pesquisas. Estes trabalhos abordam principalmente a importância das análises de plástico sob o ponto de vista de conservação do meio ambiente e da proteção da saúde humana, evitando o uso de embalagens não apropriadas. Também os trabalhos da literatura indicam o interesse na obtenção de plásticos de alta pureza como por exemplo, para uso em produtos hospitalares e na microeletrônica.

## **1.1 Análise de plásticos para identificação de possíveis fontes poluidoras do meio ambiente**

Vários trabalhos têm sido publicados com o intuito de se conhecer mais detalhadamente a composição inorgânica dos materiais plásticos e alertar quanto aos problemas ambientais que podem ser causados pela má utilização, principalmente dos aditivos. Bode<sup>(3)</sup>, na Holanda, determinou Cd em diversos tipos de plásticos, por meio da técnica de análise por ativação com nêutrons. Tendo em vista que compostos de cádmio são utilizados como pigmentos e agentes estabilizantes em vários polímeros, o Cd é considerado um fator de risco em potencial quando há incineração do plástico. Segundo este autor<sup>(3)</sup>, o Instituto Nacional de Saúde Pública da Holanda estudou a relação existente entre a concentração de Cd nos lixos domésticos e os resíduos gerados na incineração destes lixos e foi verificado que a quantidade gerada é de 2.000 mg de Cd por tonelada de lixo não tratado, o que corresponde a 110 g de cádmio por tonelada de cinzas. Face a este resultado, foi tomada na Holanda uma ação que limitava o uso de Cd no plástico como estabilizante ou pigmento, onde não se poderia exceder a 50 mg/kg de plástico, exceto para o caso de algumas aplicações específicas, onde o cádmio não pode ser substituído por outras alternativas por causa das considerações de segurança.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho<sup>(3)</sup> indicam que os teores de Cd encontrados nos plásticos foram alarmantes e devem ser estudados

cuidadosamente. Os plásticos com colorações vermelha, laranja e amarela apresentaram altos teores de Cd e ainda a presença de vários outros elementos como Cr, As, Se, Ba, Sb cujas concentrações foram muito superiores aos valores legais permitidos para rejeitos químicos.

Posteriormente, Bode e colaboradores<sup>(4)</sup> aplicando o método de análise por ativação, determinaram 20 elementos em diversos produtos plásticos para comparação com os valores limites estabelecidos para rejeitos químicos

Landsberger e colaboradores<sup>(5)</sup> analisaram 64 amostras de plástico provenientes do lixo doméstico quanto a presença de metais pesados, e concluíram que o lixo sólido municipal deve ser uma preocupação crescente em várias partes do mundo. Após a incineração, os metais pesados se concentraram nas cinzas enquanto que a parte orgânica do plástico que sofreu a combustão foi removida. Os elementos encontrados em concentrações mais altas foram As, Cd, Cr, Sb, Se, Sn, V e Zn.

Wagner e colaboradores<sup>(6)</sup>, assim como Landsberger e colaboradores<sup>(5)</sup>, chamam a atenção sobre as emissões de metais pesados provenientes da incineração do lixo sólido municipal que contem policloreto de vinila (PVC). Segundo estes autores, os metais como Pb, Cd, Ba e Sb podem estar presentes em PVC, e conseqüentemente, as cinzas geradas pela sua incineração possibilitam a entrada destes metais na cadeia alimentar. Os estabilizantes a base de estanho têm sido considerados uma alternativa por

possuírem menor índice de toxicidade, entretanto, se utilizados em grandes concentrações, podem apresentar risco ambiental quando emitidos para atmosfera. Wagner e colaboradores<sup>(6)</sup> também concluíram que a incineração para redução do volume do lixo sólido municipal não seria uma alternativa adequada devido a emissões de metais pesados.

Krishnan e colaboradores<sup>(7)</sup> pesquisaram nas cinzas do incinerador do lixo sólido os seus elementos tóxicos e quanto ao seu mecanismo de lixiviação. Estes pesquisadores estudaram o efeito do pH na lixiviação, bem como a lixiviação de vários elementos como Al, Cl, V, Cd, em função ao tempo. As quantidades dos elementos As, Br, Cd, Cl e Hg, que possuem baixo ponto de ebulição, foram encontradas lixiviadas na faixa de 75 % ou mais, indicando uma alta extratibilidade. Isto implica que elementos tóxicos tais como As, Cd e Hg poderão constituir um problema ambiental bastante sério quando depositados em aterros, pois a lixiviação concomitantemente poderá contaminar solos, superfícies e águas subterrâneas.

Um outro trabalho semelhante foi o de Landsberger e Chichester<sup>(8)</sup>, que estudaram os elementos traço contidos nas cinzas do incinerador do lixo sólido municipal. Segundo estes autores, a incineração do lixo sólido municipal pode reduzir seu volume até 90 %, entretanto, surge uma preocupação ambiental pelo aumento de subprodutos gerados nesta incineração. Quantidades altas de As, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn foram detectadas nas cinzas provenientes do incinerador do lixo sólido municipal.

Devido a grande percentagem de plásticos presentes no lixo sólido municipal, Hegberg e colaboradores<sup>(9)</sup> verificaram que diversos tipos de plástico como HDPE (polietileno de alta densidade), LPDE (polietileno de baixa densidade), PET (poli (tereftalato de etileno)), PP (polipropileno), PS (poliestireno) e PVC, utilizados em embalagens, podem contribuir de 4 a 14% do peso de recicláveis em um programa de reciclagem. Estes autores chamam a atenção sobre a importância da identificação dos tipos de plásticos num programa de reciclagem e a reutilização das embalagens.

Bode e colaboradores<sup>(10)</sup> que há mais de dez anos vêm investigando Cd em materiais plásticos, afirmam que mesmo após a introdução de diretrizes europeias para o uso de Cd, na Holanda, este elemento é ainda encontrado em muitos produtos excedendo o limite permitido de 100 mg/kg. Assim como foi feito para o elemento Cd, as autoridades holandesas estão preparando um decreto para Hg, que deverá entrar em vigor em janeiro de 2000. Uma restrição no uso de compostos de Sb e Br, utilizados como retardantes de chama, tem sido também assunto de discussão na Holanda.

## **1.2 Análise de plásticos para estudo da migração de seus componentes inorgânicos e para uso na manufatura de produtos de alta pureza**

As análises de embalagens plásticas tem sido realizadas também para posterior estudo da migração de elementos tóxicos do plástico para seu

conteúdo. Segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz<sup>(11)</sup>, uma das finalidades da embalagem é conservar o alimento para que chegue ao consumidor com o mesmo nível de qualidade dos alimentos frescos ou recém-preparados, devido a sua capacidade de protegê-los contra os agentes deteriorantes, infectantes e sujidades. Portanto, uma boa embalagem deve também ser resistente ao produto nela contido durante o processamento e / ou armazenamento, não cedendo elementos de sua composição ao alimento, sejam estes nocivos ao homem ou ao próprio alimento.

O emprego de embalagens para alimentos, no Brasil, está devidamente regulamentado por meio das resoluções da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimento, do Ministério da Saúde<sup>(12)</sup>. Uma série de testes são efetuados para determinar a quantidade de substâncias passíveis de migrarem do recipiente para o alimento. A importância desta determinação prende-se ao fato de que estes migrantes, além de potencialmente tóxicos ao homem, podem alterar as características do alimento.

Segundo a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde<sup>(12)</sup>, poderão ser utilizados corantes e pigmentos para a coloração de utensílios e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas, de qualquer natureza, desde que o interessado observe as seguintes especificações:

- a) não migrem para o alimento ou bebida;
- b) o teor de amina aromática primária livre seja inferior a 0,05 %

- c) não contenham metais em quantidade superior às seguintes percentagens: As = 0,005; Ba = 0,01; Cd = 0,20, Hg = 0,005; Pb = 0,01 e Se = 0,01

Thompson e colaboradores<sup>(13)</sup>, para analisar contaminantes em materiais em contato com alimentos, aplicaram o método de análise por ativação com nêutrons (AAN), para análise de cinco tipos de plástico a saber polietileno de alta densidade – (PEAD); polietileno de baixa densidade – (PEBD); polipropileno – (PP); poli (tereftalato de etileno) – (PET) e poliestireno – (PS).

Estes pesquisadores<sup>(13)</sup> verificaram que o método de AAN proposto permite uma determinação não-destrutiva de mais de 50 elementos presentes em concentrações ao nível de ppm. Entretanto, os experimentos de migração pelo método radiométrico ou de radiotraçador indicaram que os elementos presentes nestes plásticos não são transferidos para as soluções simulantes de alimentos. Num outro trabalho, esse mesmo grupo de pesquisadores<sup>(14)</sup> validaram o método radiométrico para avaliação da migração por meio da comparação com os resultados obtidos pelo método convencional o qual consistiu na irradiação da solução simulante resultante da migração. O método radiométrico apresentou a vantagem de não requerer pré tratamento do simulante de azeite de oliva.

Fordham e colaboradores<sup>(15)</sup> determinaram constituintes inorgânicos em embalagens plásticas e a sua migração em soluções simulantes de alimentos

por meio das medidas pela espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Estes pesquisadores analisaram resíduos inorgânicos oriundos de catalisadores e aditivos utilizados em amostras de poliestireno (PS), polietileno (PE) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Seus experimentos de migração indicaram que os elementos Zr, Sb e Mg, respectivamente presentes nas amostras de PS, PET e ABS, passam para seu conteúdo, porém, em quantidades abaixo dos limites propostos para migração em alimentos pela European Community Council<sup>(15)</sup>.

Franz e colaboradores<sup>(16)</sup> investigaram por meio de cromatografia gasosa, as diversas características dos plásticos reciclados utilizados como embalagens de alimentos, realizando a comparação do plástico reciclado com aquele manufaturado usando matérias-primas virgens. Para isto, a pesquisa foi dividida em três níveis: (1) análise da composição orgânica das matérias-primas virgens (polipropileno - PP) e recicladas (polipropileno reciclado R-PP); (2) análise da composição orgânica dos produtos acabados virgem e reciclado; (3) testes de migração de componentes orgânicos para ambos os tipos de plástico aplicando condições severas de trabalho.

Um trabalho de grande interesse sob o ponto de vista de análises de embalagens é o de Ostapczuck e colaboradores<sup>(17)</sup>, que determinaram cádmio em papel de embrulho em trabalho de comparação interlaboratorial de resultados. O objetivo desta comparação interlaboratorial foi avaliar o nível de cádmio em papel de embrulho, devido a possibilidade de contaminação de

alimentos decorrente da migração deste elemento, e também para controle da qualidade na determinação de Cd em laboratórios de alimentos.

Dos treze laboratórios envolvidos neste programa interlaboratorial de resultados analíticos<sup>(17)</sup>, somente um dos oito participantes obteve resultado significativamente mais alto de Cd. A pequena diferença encontrada entre os resultados obtidos pelos participantes demonstrou que o teor de Cd na folha de papel é homogênea e que a contaminação pelo manuseio pode ser negligenciada. Também, os baixos teores de Cd encontrados neste trabalho mostraram que a possibilidade de uma contaminação secundária em alimentos pela utilização de papéis de embrulho pôde ser negligenciada na maioria dos casos.

Análises de plásticos utilizados na microeletrônica também têm sido realizadas. Haas e colaboradores<sup>(18)</sup> determinaram cerca de trinta impurezas de elementos nestes materiais plásticos por análise por ativação com nêutrons, utilizados em semicondutores, fibras óticas e em recipientes de alta pureza.

### **1.3 Materiais plásticos de referência**

Para a realização das análises de plástico, é de extrema importância conhecer a precisão e a exatidão dos resultados do método empregado, para controle da qualidade dos resultados obtidos nas análises de matriz do material plástico. Para a matriz plástico, vale salientar que o número de materiais de

referência certificados de plástico existente para comercialização é bastante escasso.

A certificação de Cd em amostras de polietileno foi realizada por Lamberty e colaboradores<sup>(19)</sup>. Segundo estes pesquisadores, é muito importante fornecer valores certificados para o elemento cádmio já que o estabelecimento de novas legislações restringindo o uso de Cd em peças de automóveis está crescendo muito nos países europeus. Foi então organizado o programa interlaboratorial pela "International Measurement Evaluation Programme" - (IMEP) na Belgica, com o objetivo de definir os métodos de análise de rotina e fornecer valores certificados. Neste trabalho, quatro amostras de materiais de referência de polietileno codificados VDA001, VDA002, VDA003 e VDA004, com concentrações de Cd iguais a 40, 75, 200 e 400  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente, foram distribuídas para os vinte e três laboratórios participantes envolvidos. Os resultados obtidos nesta intercomparação foram considerados muito satisfatórios uma vez que de 85 a 88 % dos resultados obtidos apresentaram desvios de cerca de 10 % do valor certificado.

Para obtenção de materiais de referência de plástico, Pauwels e colaboradores<sup>(20)</sup>, também determinaram Cd nas amostras VDA001, VDA002, VDA003 e VDA004, pelo método de espectrometria de massa por diluição isotópica e os seus resultados se mostraram bastante concordantes aos valores certificados.

Simmross e colaboradores<sup>(21)</sup>, assim como Lamberty e colaboradores<sup>(19)</sup> e Pauwels e colaboradores<sup>(20)</sup>, também determinaram Cd em amostras de polietileno, utilizando a técnica de fluorescência de raios X. Nestes trabalhos, estes pesquisadores utilizaram materiais de referência de polietileno do Instituto para Materiais de Referência e Medidas (IRMM) da Bélgica, com faixas de concentrações variando de 40 a 400 mg/kg. Seus resultados indicaram que a fluorescência de raios X é um método bastante exato e preciso.

O problema ligado a irradiação na análise por ativação de plásticos foi estudado por Thompson e colaboradores<sup>(22)</sup>, que avaliaram o efeito da atenuação do fluxo de nêutrons na análise de plásticos. Uma vez que o plástico é um moderador de nêutrons, é possível que o fluxo de nêutrons seja afetado de forma que ele possa alterar as taxas de contagens dos radionuclídeos no interior do plástico, dependendo da espessura da amostra. Os resultados deste trabalho mostraram que há uma variação de fluxo de nêutrons de 10% para espessuras de amostras de plástico superiores a 20 mm.

#### **1.4 Metodologias analíticas utilizadas na análise elementar de plásticos**

A análise de componentes inorgânicos em materiais plásticos pode ser realizada por meio de diversos métodos analíticos. Os mais comumente utilizados são a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo (ICP-MS), a espectrometria de absorção atômica, a fluorescência de raios-X e a análise por ativação neutrônica (AAN). Dentre estes métodos somente a

análise por ativação com nêutrons e a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo e vaporização de amostras por laser permitem a determinação direta de elementos traço em materiais plásticos sólidos.

A técnica de ativação com nêutrons instrumental para análise de plásticos tem mostrado vantagens especiais em relação a outras técnicas analíticas, por apresentar caráter não destrutivo, ser multielementar e possibilitar análise simultânea de vários elementos em uma ampla faixa de concentrações. Os trabalhos existentes visam intercomparar as várias técnicas de análise de plásticos, seja no processo de dissolução ou na exatidão e precisão dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas.

Bode e colaboradores<sup>(4)</sup> utilizaram a técnica de análise por ativação neutrônica por considerá-la muito adequada a este tipo de análise. A análise por ativação com nêutrons (AAN) possui caráter não destrutivo, o que isenta a amostra de uma possível digestão, e além disso, apresenta alta sensibilidade da ordem de 1 a 10 mg / kg e uma boa precisão.

Neste trabalho<sup>(4)</sup>, é feita também a comparação entre duas condições de realização da AAN do plástico, isto é, utilizando irradiações longas e curtas. Foi verificado que para este tipo de matriz as irradiações longas são mais adequadas, uma vez que se o material plástico for policloreto de vinila (PVC), haverá interferência do elemento cloro nas análises. Nas irradiações longas, se os retardantes de chama, ricos em Br e Sb, estiverem presentes nas amostras

de plástico, em altas concentrações, o limite de detecção para o Cd poderia aumentar um pouco e chegar a 50 mg / kg, entretanto, este limite é ainda considerado aceitável.

Fordham e colaboradores<sup>(23)</sup> determinaram elementos traço em plásticos utilizados em embalagens de alimentos, pelas técnicas de ICP-MS e AAN. Para validar o método analítico de ICP-MS na análise de matriz de plásticos estes pesquisadores analisaram materiais de referência de plásticos, após sua digestão usando forno de microondas e compararam com os resultados obtidos pelo método de AAN. Os problemas ligados a interferência espectral de íons oxidados e poliátomos derivados da amostra foram encontrados quando foi utilizada a ICP-MS e os ácidos nítrico e sulfúrico na digestão das amostras.

Martinez e colaboradores<sup>(24)</sup> realizaram um trabalho sobre a determinação multi elementar de elementos tóxicos utilizando o método de fluorescência de raios X após a destruição da amostra de polímero com hidróxido de sódio e metilato de sódio como oxidante auxiliar. Os elementos analisados em cinco amostras comerciais de plástico foram Sb(III), Ba, Cd, Cr(III), Hg, Pb e As(III). Conforme seus resultados, o íon Cr (III) não foi detectado em nenhuma das amostras, e, a falta de precisão encontrada na determinação dos elementos Ba e As foi devido, principalmente, a grande heterogeneidade destes elementos na amostra. As concentrações médias de elementos analisados, utilizando este método, foram estatisticamente comparáveis aqueles resultados obtidos utilizando a decomposição

recomendada para cada elemento. Os autores afirmaram que a vantagem em utilizar o método de análise por fluorescência de raios X é a possibilidade de utilizar uma única decomposição da amostra de plástico para todos os elementos estudados, permitindo uma determinação multi elementar.

Adelantado e colaboradores<sup>(25)</sup>, propuseram o método de fluorescência de raios X para a análise de elementos tóxicos em artigos plásticos, principalmente brinquedos de características diferentes, utilizados por crianças. Os elementos determinados foram Sb(III), Ba, Cd, Cr(III), Hg, Pb e As(III) e estes resultados indicaram que o método de fluorescência de raios X é estatisticamente comparável ao método que requer a destruição da amostra para cada elemento para posterior análise pela espectrometria de absorção atômica.

Os procedimentos de dissolução de materiais plásticos para determinação de Cd e Pb foram estudados por Vollrath e colaboradores<sup>(26)</sup>, que fizeram a digestão usando forno de microondas e o procedimento de combustão em frasco com oxigênio e compararam com os obtidos pelo procedimento convencional, utilizando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na dissolução da amostra. A dissolução convencional apresentou dificuldades na análise de Pb, uma vez que há a formação de precipitado de sulfato de chumbo. Já os resultados obtidos utilizando a técnica de dissolução de materiais plásticos por digestão em forno de microondas, e por combustão em frasco com oxigênio, mostraram ser alternativas viáveis para a substituição da

técnica de dissolução convencional.

Hoffmann e colaboradores<sup>(27)</sup> estudaram o efeito de abrasão nos equipamentos utilizados no processo de fabricação do plástico. Quando os materiais plásticos são processados, eventuais desgastes podem ser observados na superfície dos equipamentos de processamento.

Neste trabalho<sup>(27)</sup>, o ensaio da abrasão foi executado com polietileno puro, que foi processado de uma forma modelo para medir a resistência de adesão e caracterizar a influência do fundido no desgaste adesivo. Os métodos como AAN, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica e fluorescência de raios X foram usados para a determinação dos metais a saber, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo e W. Para estes testes de abrasão, o método de análise por fluorescência de raios X mostrou-se muito adequado para determinação do Fe proveniente do desgaste nos equipamentos de processamento do plástico.

Pierre e Kennedy<sup>(28)</sup> determinaram fósforo em polímeros pelo método de AANI pela medida da partícula beta de  $^{32}\text{P}$  utilizando um contador cintilador plástico acoplado a um fotomultiplicador. Estes pesquisadores concluíram que é possível determinar fósforo instrumentalmente em polímeros, entretanto, correções para interferência de espectros ocasionados pela presença de Br, Sb e Zn, assim como as interferências devido às reações nucleares e correções para espessura da amostra tiveram que ser consideradas na determinação de

fósforo no material plástico.

Conforme a revisão bibliográfica apresentada, há um grande interesse na caracterização de elementos em plásticos devido não só ao aspecto de preservação do meio ambiente mas também da proteção a saúde humana, evitando a ingestão de contaminantes provenientes do plástico e pela necessidade de materiais plásticos de alta pureza a serem utilizados para determinadas aplicações.

Além disso, diversos trabalhos indicam a viabilidade do uso da técnica de ativação neutrônica na análise de plásticos, por ser um método simples, não necessitando da etapa da dissolução da amostra, e também, por ser bastante sensível. Portanto, pareceu altamente adequado aplicar este método à análise de plásticos em uso, no Brasil, cujos dados analíticos sobre seus constituintes inorgânicos são praticamente inexistentes.

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo o estabelecimento do método de análise por ativação para análise de materiais plásticos e posterior análise de elementos nestes materiais utilizados como embalagens de alimentos, de produtos de limpeza, e também os materiais plásticos utilizados na manufatura de materiais de alta pureza e de produtos hospitalares.

No presente trabalho, para avaliação da qualidade dos resultados serão

analisados os materiais certificados de referência, bem como será verificada a interferência na análise ocasionada pela atenuação do fluxo de nêutrons pela própria matriz de plástico. Uma vez definidas as condições experimentais, passou-se à análise dos elementos As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti e Zn em amostras reais de plástico.

As amostras reais consistiram de embalagens plásticas tais como as de materiais de limpeza, de alimentos e de materiais hospitalares. A Figura 1 é uma fotografia de algumas embalagens analisadas no presente trabalho, coletadas nos anos de 1993 a 1995.



Figura 1. Fotografia de embalagens plásticas coletadas

# CAPÍTULO 2

## CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PLÁSTICOS

Neste Capítulo serão abordados alguns aspectos sobre os polímeros e tipos de plásticos, com ênfase as suas características mais importantes e os principais aditivos utilizados nestes materiais.

### 2.1 Conceitos gerais sobre plásticos e polímeros

O petróleo, a matéria-prima para obtenção do plástico, é uma mistura de hidrocarbonetos cuja fonte são depósitos naturais subterrâneos e presentes nos estados sólido, líquido e gasoso. Sua origem é basicamente orgânica, consistente de microorganismos vegetais e animais, que sob ação de bactérias, calor e pressão, misturados à lama e areia do fundo dos oceanos e lagos deram origem a camadas que posteriormente transformaram-se em rochas e petróleo<sup>(29,30)</sup>.

Como o petróleo é refinado por destilação, ele origina diversos componentes que possuem pontos de ebulição distintos, o que possibilita suas separações. São estes o (1) éter de petróleo, cuja faixa de temperatura de ebulição (FTE) é a mais baixa, de 20 a 60 °C; (2) benzina (FTE de 60 a 90 °C); (3) nafta ou ligroína (FTE de 90 a 120 °C); (4) gasolina (FTE de 140 a 200 °C); (5) querosene (FTE de 150 a 300 °C); (6) gasóleo (FTE de 250 a 350 °C) e (7)

óleos lubrificantes (FTE de 300 a 400 °C). Os resíduos da destilação do petróleo podem ser asfalto, piche, coque, e , seus subprodutos são parafina e vaselina.

A nafta corresponde a cerca de 5,7 % do total dos componentes provenientes da destilação de petróleo, praticada pelas refinarias. Esta composição de refino pode variar dentro de certos parâmetros em função do tipo do petróleo e das exigências de consumo de cada país. É a nafta que origina os monômeros e polímeros, que por sua vez originam os materiais plásticos, e seu processamento é realizado por diversas indústrias petroquímicas<sup>(29)</sup>. O esquema da Figura 2 ilustra de maneira resumida o caminho da fabricação do plástico, desde a matéria-prima até o produto acabado<sup>(1)</sup>.

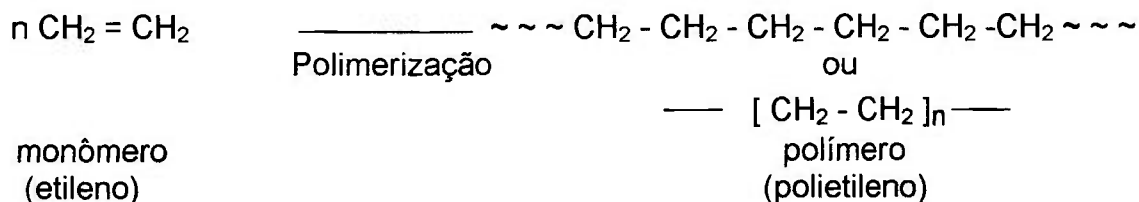


Figura 2. Esquema da fabricação do plástico

Polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético de alta massa molar e cuja estrutura consiste da repetição de pequenas unidades químicas ou moléculas. O termo origina-se de *poli*, que significa muitas e *meros*, que significa partes. Uma cadeia polimérica é uma macromolécula formada pela união de meros (unidades químicas de repetição), ligados por covalência. A palavra polímero é normalmente empregada com o sentido de material polimérico ou massa polimérica, formado por muitas cadeias poliméricas. O tipo destas cadeias poliméricas, as suas massas molares e as suas formas de integração definem o tipo de polímero<sup>(29,30)</sup>.

O monômero é uma molécula simples, pelo menos difuncional, que sob condições adequadas dá origem à unidade de repetição (mero) de um polímero. As condições adequadas para que os monômeros formem polímeros são fornecidas pelas reações químicas do processo denominado polimerização.

Polimerização é um processo que consiste na reação de um ou mais monômeros visando a obtenção ou síntese de um polímero, conforme exemplo abaixo<sup>(29)</sup>:



O grau de polimerização (n) é definido como o número de vezes que a

unidade de repetição aparece na cadeia polimérica.

Os polímeros possuem propriedades tais como composição química, estrutura, distribuição da massa molar, cristalinidade, temperatura de processamento, aditivos e orientação molecular, que devem ser levadas em consideração na determinação do campo de aplicação do polímero.

O plástico pode ser definido como um material que contém como ingrediente essencial uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas, de alta massa molar. O plástico é sólido em seu estado final, e, em alguns estágios de sua manufatura ou processamento em produto acabado, pode ser moldado por fluidez. Os termos *plástico*, *resina* e *polímero* são, de alguma forma, sinônimos, entretanto, *resinas* e *polímeros* denotam os materiais básicos polimerizados, enquanto que o termo *plástico* engloba compostos que contêm plastificantes, estabilizantes, cargas ou outros aditivos<sup>(29,30)</sup>.

## 2.2 Tipos de plásticos

Genericamente, os plásticos são classificados em dois grupos<sup>(2)</sup>:

- Termofixos ou termorrígidos
- Termoplásticos

Os termoplásticos podem ser, inúmeras vezes, amolecidos quando

aquecidos e endurecidos quando resfriados, sem a ocorrência dos problemas de deterioração de suas propriedades químicas e físicas. Os termofixos são plásticos que não permitem reprocessamento, isto é, uma vez moldados, não podem ser reprocessados novamente.

A seguir, serão apresentados de maneira resumida os diversos tipos de termoplásticos existentes e suas aplicações<sup>(2,31)</sup>.

### 2.2.1 Poli (tereftalato de etileno) - (PET)

Sua estrutura química é formada pela repetição de unidades de glicol etilênico  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  e tereftalato de etila  $\text{H}_3\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ . Sua massa molar varia de 15.000 a 42.000 g/mol, e este plástico é geralmente utilizado em garrafas de refrigerante, fibras sintéticas, mantas para filtros industriais, embalagens de alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos, filmes e placas para radiografia, na indústria automobilística, carcaças de bombas, carburadores, limpadores de pára brisas, componentes elétricos, entre outros.

### 2.2.2 Polietileno de alta densidade - (PEAD)

A estrutura química do PEAD é formada pela repetição de unidades  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Sua massa molar é de cerca de 200.000 g/mol, e pode ser aplicado em chaveiros, frascos, embalagens saquinhos, bombonas, fitas para lacre de

embalagens e em material hospitalar.

### 2.2.3 Polietileno de baixa densidade - (PEBD)

Sua estrutura química também é formada pela repetição de unidades  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  porém, sua massa molar é menor que a do PEAD, sendo cerca de 50.000 g/mol, e é normalmente utilizado em sacos, frascos, recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, filmes para embalagens em geral, utensílios domésticos, brinquedos e lençóis para uso agrícola.

### 2.2.4 Polipropileno - (PP)

Sua estrutura química é constituída de unidades repetitivas  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ . Sua massa molar pode variar de 80.000 a 500.000 g/mol e sua resistência química aos solventes é alta. O PP pode ser aplicado em para-choques de carros, carcaças de eletrodomésticos, recipientes, fitas para laque de embalagens, brinquedos, sacaria, carpetes, tubos para carga de caneta esferográfica, bocal de pistolas para aplicação de aerossóis, material hospitalar e em seringas de injeção descartáveis.

### 2.2.5 Poliestireno - (PS)

Caracteriza-se pela repetição da unidade  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$  e sua massa

molar está ao redor de 300.000 g/mol. Suas propriedades mais marcantes são: rigidez (semelhança ao vidro), alta resistência química, baixa resistência a solventes orgânicos e baixa resistência às intempéries. Eles podem ser aplicados em utensílios domésticos rígidos, transparentes ou não, brinquedos, escovas, embalagens rígidas para cosméticos. Sob a forma celular, o PS é utilizado no isolamento ao frio, na embalagem de equipamentos e em pranchas flutuadoras.

#### 2.2.6 Policloreto de vinila - (PVC)

É constituído pela repetição das unidades  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ . Possui massa molar na faixa de 50.000 a 100.000 g/mol e é altamente resistente à chama e pode ser usado na conformação de peças tanto rígidas quanto muito flexíveis.

É aplicado em forrações de poltronas e de estofamento de automóveis, separadores de bateria, revestimento de fios e cabos elétricos, tubos rígidos para água e esgoto, tubos flexíveis para água, esquadrias para janelas, embalagens rígidas e transparentes para bebidas e alimentos, toalhas de mesa, cortinas de chuveiro, bolsas e roupas de couro artificial, passadeiras, pisos, carteiras transparentes para identificação, bolsas, bonecas, sapatos, entre outros.

#### 2.2.7 Poli (acrilato de metila) - (PMA acrílico) e Poli (metacrilato de metila) - (PMMA acrílico)

As estruturas químicas de PMA acrílico e PMMA acrílico consistem de unidades repetitivas  $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ , respectivamente. Os poliacrilatos e os polimetacrilatos possuem massa molar altíssima, de cerca de 500.000 a 1.000.000 g/mol e suas propriedades mais marcantes são: rigidez, com semelhança ao vidro, boa resistência química, alta resistência às intempéries, resistência ao impacto e transparência e capacidade de refletir à luz.

Os polímeros PMA e PMMA acrílicos podem ser aplicados em placas de sinalização de tráfego em estradas, calotas e janelas de aviões, lanternas de carros, protetores de chuva em janelas de carros, letreiros de casas comerciais, redomas de instrumentos, luminárias, placas transparentes para tetos, lentes de grandes dimensões para retroprojetores, decorações de vitrines de lojas comerciais, painéis e fibras óticas.

#### 2.2.8 Policarbonato - (PC)

O PC caracteriza-se pela repetição da unidade estrutural  $\text{ROCO}_2$  e apresenta como propriedades principais a sua rigidez (semelhança ao vidro), porém altamente resistente ao impacto, boa estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, boa resistência ao escoamento sob carga, às intempéries e à chama. Trata-se de um dos três plásticos de engenharia mais importantes, sendo que os outros dois são poliamida e POM (poliacetal ou polióxido de metileno). Suas aplicações são diversas, tais como, janelas de

segurança, escudos de proteção, painéis de instrumentos, lanternas de carros, partes do interior de aeronaves, cabines de proteção, capacetes de proteção de motociclistas, componentes elétricos e eletrônicos, discos compactos, conectores, luminárias para uso exterior, recipientes para uso em forno de microondas, tubos de centrifuga para sistemas aquosos, placas para anúncios em estradas, artigos esportivos, aplicações em material de cozinha e de refeitórios, como bandejas, jarros de água, talheres, mamadeiras, aplicações médicas em dialisadores renais. Em misturas poliméricas com acrílico-butadieno-estireno (ABS), poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (tereftalato de butadieno) (PBT) , em para-choques ou outras peças externas para carros.


#### 2.2.9 Poliamidas alifáticas - náilon - (PA)

A unidade de repetição característica para poliamidas alifáticas inclui uma ligação amídica  $-NHCO-$  e estes materiais possuem propriedades como de resistência mecânica, à fadiga, ao impacto repetido e à abrasão além de baixo coeficiente de fricção, resistência ao escoamento sob carga, boa resistência química e aos solventes não ácidos e alta absorção de umidade. A PA é um dos três plásticos de engenharia mais importantes.

Sua aplicação está na indústria de transportes, em engrenagens para limpador de pára-brisas, velocímetros, ventiladores para motor, reservatórios de fluidos para freio, estojos de espelho, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, cabos de martelo, partes novas de máquinas, em conectores

elétricos, na forma de filmes para embalagens de alimentos, malhas para meias e roupas, equipamentos para processamento de alimentos e de tecidos, escovas, fios de pescar, material esportivo como raquetes, bases de esqui, rodas de bicicleta, entre outras.

Em vista desta grande variedade de tipos de plásticos, existem os códigos de identificação dos plásticos que vem sendo aplicados mundialmente, para facilitar na seleção destes materiais para seu uso ou para reciclagem. Estes códigos ou simbologias dos plásticos estão apresentados na Figura 3.

 1 PET – poli (tereftalato de etileno)

 2 PEAD - polietileno de alta densidade

 3 PEBD - polietileno de baixa densidade

 4 PP - polipropileno

 5 PS - poliestireno

 6 PVC - policloreto de vinila

 7 Outros (incluindo plásticos de camadas múltiplas)

Figura 3. Simbologias utilizadas para identificação dos plásticos

Uma maneira simples de caracterizar os diversos tipos de plásticos, caso não exista identificação na embalagem, é por meio do método da queima<sup>(2)</sup>. Este método consiste em observar o comportamento do plástico diante da chama. São consideradas para identificação do plástico as seguintes características: a inflamabilidade, o aspecto da chama, o comportamento do material, o odor, a coloração da fumaça, o aspecto da amostra, a dureza, etc.

A amostra é cortada nas mesmas dimensões utilizadas na análise e levada à chama com o auxílio de uma pinça metálica. Observa-se a sua queima e faz-se a comparação de suas características.

### **2.3 Aditivos utilizados nos plásticos<sup>(1, 29, 30)</sup>**

Aditivos são incorporados a um termoplástico para modificar suas características. Há uma grande variedade de aditivos com as mais diferentes funções, porém os mais utilizados nas áreas de transformação são:

- Corantes ou pigmentos
- Cargas
- Plastificantes
- Lubrificantes
- Estabilizantes
- Agentes antioxidantes
- Agentes antibloqueios

- Retardantes de chama
- Agentes antiestáticos

### 2.3.1 Corantes ou pigmentos

Corantes ou pigmentos são substâncias que proporcionam cor ao plástico. Os corantes são sintéticos ou compostos naturais de tamanho submicroscópico ou molecular, solúveis na maioria dos solventes comuns, e proporcionam perfeitamente cores transparentes. Devido a sua baixa resistência térmica e tendência à migração, seu uso torna-se limitado como aditivo quando comparado a algumas famílias com superior resistência térmica. Já os pigmentos são substâncias orgânicas ou inorgânicas com elevado tamanho de partícula, raramente menor que 1  $\mu\text{m}$ , e, usualmente insolúveis em solventes comuns. Os pigmentos orgânicos produzem cores translúcidas, resistem a migração melhor que os corantes e são mais resistentes termicamente. Pigmentos inorgânicos são, com raras exceções, opacos, resistentes termicamente e resistentes a migração. Os corantes ou pigmentos são adicionados ao plástico durante seu processo de conformação ou reciclagem.

Na Tabela 1 estão os tipos de pigmentos a base de metais, suas propriedades e toxicidade apresentadas por Miki<sup>(32)</sup>.

### 2.3.2 Cargas

As cargas são materiais adicionados aos plásticos para modificá-los ou para diminuir seu custo. Quando são adicionadas para modificar, é para melhorar as características quanto a reduzir o custo do produto final, as cargas são agregadas pois são mais baratas do que o plástico. Uma grande variedade de materiais são utilizados como cargas tais como serragem, mica, asbestos, fibras de vidro, fibras de carbono, micro esferas de vidro, talco, caulim, etc.

Tabela 1. Tipos de pigmentos e suas propriedades e toxicidade

		<i>Propriedade de Resistência</i>			
<i>Cor</i>	<i>Pigmentos</i>	<i>Ao Calor</i>	<i>À Intempérie</i>	<i>A Migração</i>	<i>Toxicidade</i>
Branca	Branco de Ti	E*	E	E	Não tóxico
Amarela	Amarelo de Ti	E	R***	R	Não tóxico
	Amarelo de FeO	E	E	E	Não tóxico
	Amarelo de Cr-Ti	E	E	E	Não tóxico
	Sulfito de Cd	—	—	—	Tóxico
Laranja	Dibromo-aleto-aletrona	B**	B	B	Não tóxico
	Cádmio sulfo selenato	—	—	—	Tóxico
Vermelha	Vermelho de FeO	E	E	E	Não tóxico
	Cádmio sulfo selenato	—	—	—	Tóxico
	Sais de Ba	—	—	—	Tóxico
Azul	Azul de Co	E	E	E	Não tóxico
	Ftalocianina de Cu	—	—	—	Tóxico
Verde	Verde de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	E	E	Não tóxico
	Verde de Ti	E	E	E	Não tóxico
	Ftalocianina de Cu	—	—	—	Tóxico
	Complexo azo de Ni	—	—	—	Tóxico
Preta	Negro de Fumo	E	R	E	Não tóxico

\*E: excelente; \*\*B: bom; \*\*\*R: regular

### 2.3.3 Plastificantes

Plastificantes são substâncias ou materiais incorporados a um segundo material para aumentar sua flexibilidade, distensibilidade e para aumentar sua processabilidade. Um plastificante pode reduzir a viscosidade, baixar a temperatura de uma transição de segunda ordem, ou baixar os módulos elásticos do produto. A maioria dos plastificantes são líquidos orgânicos não voláteis ou sólidos de baixo ponto de fusão, e sua função consiste em reduzir as forças intermoleculares em uma resina permitindo que as macromoléculas deslizem mais livremente. Os plastificantes são classificados de diversas formas, de acordo com sua compatibilidade, estrutura, função, e natureza química.

#### 2.3.4 Lubrificantes

Lubrificantes são normalmente constituídos de amidas graxas que agem após a transformação do polímero em um produto acabado. O agente deslizante tem a capacidade de migrar para a superfície do produto e promover uma lubrificação, reduzindo o atrito entre a superfície do plástico e outra superfície com a qual este esteja em contato.

#### 2.3.5 Estabilizantes

Estabilizantes são substâncias adicionadas ao plástico para prevenir sua degradação pela sua exposição ao calor ou à luz. Ambos os efeitos são

evidenciados no material pelos parâmetros a saber: (1) uma mudança de cor, progredindo de um amarelamento para um escurecimento; (2) uma diminuição progressiva das propriedades mecânicas; (3) diminuição das propriedades elétricas e; (4) condições indesejáveis da superfície como exudação dos ingredientes pelo calor ou luz. As principais classes destes compostos usados como estabilizantes são: (1) classe II de metais e sais de ácidos orgânicos (bário, cádmio, e sais de zinco de ácidos graxos e fenóis, que são considerados os mais importantes); (2) estabilizantes a base de estanho; (3) estabilizantes epoxi; (4) sais de ácidos minerais, carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfitos e fosfatos e (5) outros compostos orgânicos de metais e metalóides.

### 2.3.6 Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias incorporadas ao plástico com o propósito de inibir a oxidação em temperaturas normais ou elevadas. Antioxidantes foram usados primeiramente em borrachas naturais ou sintéticas, resinas com base em petróleo, e em outros polímeros que se oxidam rapidamente devido a sua insaturação estrutural. Entretanto, alguns termoplásticos como, especialmente polipropileno, acrílico-butadieno-estireno, poliestireno, resinas acrílicas e vinílicas também requerem proteção aos agentes antioxidantes para algumas aplicações. Há duas principais classes de antioxidantes: (1) aqueles que inibem a oxidação por meio de reações com os radicais da cadeia e (2) aqueles que decompõem peróxidos em produtos que não formam radicais e produtos estáveis como fosfitos e vários tipos de compostos sulfurosos.

### 2.3.7 Agentes antibloqueios

Os agentes antibloqueios são substâncias incorporadas ao plástico para reduzir a aderência das superfícies dos filmes plásticos, melhorando a separação de suas folhas. Eles causam uma rugosidade nas superfícies dos filmes, reduzindo a área de contato. Desta maneira, a separação ou abertura de filmes torna-se mais fácil. Os agentes antibloqueios são, normalmente cargas minerais, como sílica natural ou sintética, carbonato ou talco que interferem negativamente nas propriedades ópticas dos produtos.

### 2.3.8 Retardantes de chama

Retardantes de chama são materiais que reduzem a tendência dos plásticos à combustão. Eles são incorporados como aditivos durante a manufatura, ou são aplicados às superfícies de produtos acabados. Alguns plastificantes tais como ésteres fosfatados ou parafinas cloradas também são usados como retardantes de chama. Os retardantes de chama inorgânicos mais comuns incluem trióxido de antimônio, fosfato de amônio, borato de zinco. Há ainda um outro grupo de retardantes de chama denominado de retardantes de chama do tipo reativo, que são basicamente compostos bromados, fosforados e clorados.

### 2.3.9 Agentes antiestáticas

Agentes antiestáticas são compostos químicos que moderam o grau de condutividade elétrica dos plásticos, prevenindo o acúmulo de cargas eletrostáticas em artigos acabados. Eles são incorporados aos materiais antes da moldagem, ou aplicados à superfície depois da moldagem. As aminas e amidas alifáticas de cadeia longa, ésteres fosfatados, sais de amônia quaternária, polietileno-glicóis, ésteres de polietileno-glicóis, e aminas alifáticas de cadeia longa etoxiladas são exemplos de agentes antiestáticas.

#### **2.4 Principais utilizações de compostos a base de metais pesados como aditivos**

Dentre os compostos de elementos tóxicos utilizados como aditivos podem ser mencionados os seguintes<sup>(32)</sup>:

Compostos de chumbo: Por apresentarem altos valores de índice de refração, os compostos de chumbo são utilizados como pigmentos brancos.

Compostos de magnésio e cádmio: Estes compostos fazem com que os plásticos apresentem qualidade lubrificante e gelificante. Como os compostos de cálcio também apresentam características de lubrificação e plastificação são utilizados com agentes auxiliares de processo para obtenção de material rígido.

Compostos de zinco: São estabilizantes atóxicos que possuem excelente

transparência. A combinação do zinco com estrôncio promove ao plástico resistência térmica elevada e resistência aos raios solares.

Compostos de cádmio: São muito utilizados em combinação com sabão de bário e proporcionam ao plástico características como de super transparência, eficiência na defesa contra a mudança da coloração e resistência às intempéries.

Compostos de bário: Adicionados ao plástico proporcionam boa durabilidade e resistência térmica, mas o inconveniente dos compostos de bário está em provocar coloração avermelhada. Portanto, estes compostos não são utilizados isoladamente.

Compostos de estanho: Estes proporcionam ao plástico qualidade antioxidante e boa resistência às variações climáticas. São utilizados, em geral, para se obter o aspecto de transparência nos materiais de plástico.

Compostos de níquel: Não podem ser utilizados em PVC porque conferem ao plástico coloração esverdeada e os plásticos com compostos de níquel não apresentam boa resistência térmica.

Conforme descrito, diversos compostos de metais pesados são utilizados como aditivos do plástico o que torna de grande interesse a caracterização destes elementos em produtos de plástico.

# CAPÍTULO 3

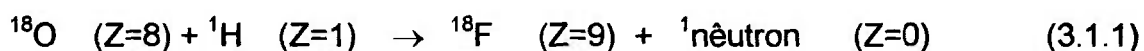
## CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

### 3.1 Princípio da análise por ativação

A ativação com nêutrons é um método de análise utilizado para determinação elementar qualitativa e quantitativa. Este método se baseia na conversão de núcleos atômicos que se encontram estáveis em núcleos radioativos e, subseqüente medidas das suas radiações características emitidas pelos núcleos radioativos<sup>(33)</sup>.

Esta conversão de um núcleo estável em um núcleo radioativo ou em radionuclídeos requerida na análise por ativação, ocorre via reação nuclear, ou seja, da irradiação ou do bombardeamento do núcleo alvo com nêutrons, partículas energeticamente carregadas (prótons), ou fótons de alta energia. Nas reações nucleares, além da formação do radionuclídeo, há a produção de partículas carregadas adicionais, nêutrons e / ou fótons.

Como exemplos destas reações nucleares podem ser mencionadas as seguintes:



e



Estas reações mostram que o número total de prótons e nêutrons não muda durante a reação.

A notação usual para estas reações nucleares, (3.1.1) e (3.1.2), segue abaixo:



ou, de forma genérica:



onde A' é o isótopo do elemento A; x, partícula de bombardeamento ou fóton; y, partícula e / ou fóton emitido sobre a reação (também denotada como radiação de gama pronto); e B, nuclídeo produzido (geralmente radioativo). Para x e y as notações seguintes são utilizadas:  $\gamma$  = gama,  $p$  = próton,  $\alpha$  = partícula alfa,  $n'$  = nêutron, e  $f$  = fissão que indica que o nêutron capturado divide o núcleo em dois ou mais fragmentos.

A probabilidade da ocorrência de uma reação nuclear entre uma

partícula de bombardeamento ou fóton com um núcleo atômico é expressa por  $\sigma$ , uma área superficial fictícia do núcleo atômico. O parâmetro  $\sigma$  é chamado de secção de choque e depende do núcleo atômico, da reação em questão, do tipo de partícula de bombardeamento e de sua energia. Para muitas reações nucleares, exceto para reações  $(n, \gamma)$ , uma energia limiar baixa existe, sob a qual não há ocorrência da reação. A área superficial  $\sigma$  é geralmente expressa em barn, b, correspondente a  $10^{-28} \text{ m}^2$ .

Quando uma reação nuclear resulta na formação de um núcleo radioativo, o processo é denotado como ativação. O bombardeamento é chamado de irradiação. Em uma reação do tipo  $A' (x, y) B$ , o radionuclídeo produzido decai em um núcleo atômico estável  $C$  com a emissão de uma radiação característica, como descrito anteriormente. Geralmente a radiação gama é emitida. Por meio da medida desta energia da radiação gama e utilizando-se esquemas de decaimento, o radionuclídeo  $B$  pode ser identificado. Eventualmente, esta identificação pode ser ainda mais seletiva se examinarmos a meia vida do radionuclídeo  $B$ . Quando  $B$  for identificado, e conhecendo-se a reação nuclear que deu origem a este radionuclídeo, o alvo  $A'$  pode ser conhecido. Isto tudo forma a base para análise por ativação qualitativa. A análise por ativação quantitativa é baseada na medida da radiação e da atividade do radionuclídeo  $B$ . Portanto, em análise por ativação, os passos típicos seguintes podem ser distinguidos: ativação ou irradiação, medida das atividades dos radionuclídeos formados e identificação.

### 3.2 Fontes de partículas para ativação

As partículas ou fótons requeridos para ativação podem ser obtidos por vários meios. As partículas eletricamente carregadas, como prótons, deuteron, ou partículas alfa são geradas a partir de um ciclotron. A desvantagem da ativação por partículas carregadas é o seu poder de penetração limitada na amostra e, portanto, é uma técnica de análise superficial.

Os nêutrons rápidos com energias da ordem de MeV podem ser produzidos com um gerador de nêutrons ou uma fonte isotópica de nêutrons. Nas fontes isotópicas de nêutrons, uma reação nuclear ocorre entre uma partícula alfa e um elemento de baixo valor de número atômico e são produzidos nêutrons com energia de diversos MeV.

O reator nuclear de pesquisas é a fonte de nêutrons mais comum para análise por ativação e a faixa típica do fluxo de nêutrons varia de  $10^{16}$  a  $10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . As distribuições de energia dos nêutrons podem variar consideravelmente, dependendo do tipo de reator e também da posição dentro de um mesmo reator. De acordo com as energias, os nêutrons de um reator são distribuídos em nêutrons térmicos com a energia mais provável da ordem de 0,025 eV; nêutrons epitérmicos para nêutrons de 0,5 eV a 0,5 MeV e nêutrons rápidos para nêutrons com energia acima de 0,5 MeV. Os nêutrons térmicos e epitérmicos sempre promovem reações do tipo  $(n, \gamma)$ . A radiação gama emitida durante a reação é chamada gama pronto. Desde que os nêutrons estejam em

equilíbrio térmico, nenhum calor é gerado na irradiação. Alguns elementos como Li, B e Cd possuem áreas superficiais tão elevadas que se eles estiverem presentes em grandes quantidades, a captura de nêutrons por estes elementos pode resultar em uma atenuação dos nêutrons.

A análise por ativação com reatores de nêutrons apresenta aspectos vantajosos. Primeiramente, devido aos valores de secção de choque  $\sigma$  serem geralmente altos e devido ao elevado fluxo de nêutrons disponível, é possível obter baixos limites de detecção para um razoável número de elementos. Em segundo lugar, os nêutrons apresentam alto poder de penetração e conseqüentemente, taxas homogêneas de fluxo de nêutrons podem ser obtidas na irradiação das amostras. Também, a produção de calor no interior da amostra é pequena. Portanto, a irradiação no reator de nêutrons térmicos tem sido o método mais comumente empregado para análise por ativação.

### **3.3 Medidas da radiação**

Na análise por ativação, as radiações gama apresentam características de serem monoenergéticas, alta especificidade para os radionuclídeos emitidos e boas propriedades de interação com os materiais para suas detecções. A medida da radiação gama caracteriza a análise por ativação como um método espectroscópico. Entretanto, quando comparada a outros métodos espectroscópicos de análise elementar, as seguintes diferenças podem ser observadas:

- em análise por ativação, a radiação gama é originada de núcleos atômicos e a sua energia da radiação é da ordem de MeV. Esta ordem de magnitude é maior que a de outros métodos de espectroscopia óptica.
- a radiação não é medida durante a excitação, mas depois de um determinado tempo depois de finalizada a ativação.
- o método é característico para isótopos, em contraste a outros métodos analíticos, nos quais todos os isótopos de um elemento são medidos. Portanto, a identificação dos isótopos formados na ativação implicitamente significa a determinação qualitativa dos elementos presentes na amostra.

A detecção de raios gama baseia-se no princípio de que após a sua interação com a matéria, o quantum de energia de um fóton é convertido em um produto que pode ser detectado por meios físicos ou eletrônicos. Quando a relação entre o produto de interação e a energia do fóton incidente pode ser determinada, a espectroscopia de raios gama torna-se possível. Na análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), detetores semicondutores de germânio (Ge) são comumente utilizados.

Três tipos de detetores de Ge de importância para espectroscopia de raios gama são: o planar, coaxial e tipo “poço”.

O detetor coaxial possui formato cilíndrico e é muito utilizado em análise por ativação com nêutrons. Ele oferece uma boa flexibilidade operacional uma vez que amostras de diferentes tamanhos podem ser medidas, assim como amostras de diferentes atividades, por meio de um simples ajuste da distância entre amostra e detetor. Porém, para medidas realizadas próximas do detetor, diferenças no posicionamento e geometrias das amostras e padrões afetam a exatidão dos resultados das análises.

### **3.4 Análise por ativação com nêutrons instrumental - (AANI)**

O termo não destrutiva ou análise instrumental por ativação com nêutrons (AANI) é usado quando a amostra não é processada quimicamente depois da irradiação, isto é, a medida é feita diretamente para uma mistura contendo inúmeros radionuclídeos. A identificação simultânea de picos de absorção total de vários radionuclídeos faz da AANI uma técnica multielementar. Isto enfatiza a importância de detetores com altas propriedades de resolução de energia. Em geral, longos períodos de irradiação, de decaimento e de medidas são vantajosos para a medida de radionuclídeos de meias vidas longas, sem a ocorrência de muitas interferências. Por outro lado, na irradiação curta, um período de decaimento curto e um período de contagem curto são vantajosos para medir radionuclídeos de meia vida curta.

Em AANI, as amostras são irradiadas e medidas mais de uma vez, para diferentes períodos de decaimento. As massas das amostras são geralmente

mantidas entre 0,1 a 1,0 g, para que os efeitos da atenuação dos nêutrons e dos raios gama possam ser negligenciados. Uma vez que a contribuição do branco pode ser controlada e mantida em um baixo nível, a AANI pode ser considerada como um método que lida com pequenas quantidades de material, como material particulado do ar ou poeira coletada. A escolha do protocolo de análise (tempo de irradiação, período de decaimento, período de contagem) depende do(s) elemento(s) a ser(em) analisado(s) e limite de detecção requerido, bem como do tipo de matriz do material a ser analisado.

### **3.5 Análise de espectros gama**

A análise dos espectros de raios gama nos permite obter os valores das energias e intensidades dos raios gama ou taxas de contagens, os quais são utilizados para identificar o radionuclídeo formado e calcular a massa do elemento que deu origem a esse radionuclídeo.

Portanto, como cada radionuclídeo formado possui características próprias de emissão (meia-vida e energia dos raios gama emitidos), torna-se possível realizar a determinação qualitativa do elemento. Com o auxílio de um biblioteca contendo as características dos radionuclídeos produzidos num reator, geralmente, é feita a identificação de todos os radionuclídeos formados.

Uma vez identificado o radioisótopo na amostra irradiada, no presente trabalho foi utilizado o método comparativo para o cálculo das concentrações

dos elementos nas amostras. Neste método, a massa de um elemento é determinada por comparação da atividade do radioisótopo na amostra com a do padrão irradiado e medido nas mesmas condições que a amostra. Essa comparação de atividade é feita com os valores das taxas de contagens calculados para o mesmo tempo de decaimento.

Sendo  $A_a^0$  e  $A_p^0$  as taxas de contagens obtidas, respectivamente, para amostra e padrão para o tempo de decaimento  $t = 0$  e sendo  $m_p$  a massa do elemento no padrão, a massa  $m_a$  do elemento pode ser calculada pela relação seguinte:

$$m_a = \frac{A_a^0}{A_p^0} m_p \quad (3.5.1)$$

Como na prática é impossível fazer a medida da atividade do radionuclídeo na amostra e no padrão, simultaneamente, em um mesmo equipamento, a correção das taxas de contagens para o mesmo tempo de decaimento pode ser feita aplicando a seguinte relação da lei de decaimento radioativo<sup>(34)</sup>.

$$A = A_0 e^{-0,693 \cdot t / t_{1/2}} \quad (3.5.2)$$

onde

$A$  = taxa de contagens para o tempo de decaimento  $t$

$A_0$  = taxa de contagens para o tempo de decaimento  $t = 0$

$t_{1/2}$  = meia vida do radioisótopo medido

substituindo (3.5.2) em (3.5.1) tem-se,

$$m_a = \frac{A_a m_p e^{0,693 \cdot (t_{ra} - t_{rp}) / t_{1/2}}}{A_p} \quad (3.5.3)$$

onde  $t_{ra}$  e  $t_{rp}$  são os tempos de decaimento da amostra e padrão, respectivamente.

Sendo  $M_a$  a massa total da amostra, a concentração  $C_a$  do elemento pode ser calculada pela relação:

$$C_a = \frac{A_a m_p e^{0,693 \cdot (t_{ra} - t_{rp}) / t_{1/2}}}{A_p M_a} \quad (3.5.4)$$

### 3.6 Limites de detecção

O termo sensibilidade é geralmente usado como um dos sinônimos para o limite de detecção de um método analítico. Em AANI, a sensibilidade é a habilidade de se detectar um certo fotopico gama na presença de uma atividade interferente. Geralmente, esta atividade interferente é um Compton contínuo originário de uma radiação de fundo (background) e radioatividade de outros radionuclídeos induzidos por ativação neutrônica. Um fotopico é detectado quando é distinguido da incerteza neste nível de ruído. Portanto, o

limite de detecção tem sido muitas vezes avaliado como sendo a raiz quadrada do ruído ou radiação de fundo.

Uma maneira prática para avaliar limites de detecção baseado na definição básica de Currie, foi descrito por Rucker<sup>(35)</sup>. Currie deu o símbolo de  $L_D$  para limite de detecção, que é definido como a menor quantidade de material radioativo que pode ser detectado com algum nível específico de confiança para um dado procedimento analítico, sendo útil para comparar capacidades de medidas de diferentes métodos de análise<sup>(35)</sup>.

Currie também desenvolveu o conceito associado de nível crítico  $L_C$  também conhecido como nível de decisão, que permite decidir se um sinal de contagens obtido indica ou não a detecção do determinado elemento. As relações que definem nível crítico e limite de detecção são<sup>(35)</sup>:

$$L_C = K_\alpha \cdot \sigma_0 \quad (3.6.1)$$

$$L_D = K_\alpha \cdot \sigma_0 + K_\beta \cdot \sigma_d \quad (3.6.2)$$

onde

$K_\alpha$  e  $K_\beta$  : abscissas da distribuição normal padronizada para as probabilidades correspondentes

$\sigma_0$  : o desvio padrão do resultado de medida quando a amostra contém zero de

radioatividade

$\sigma_d$  : o desvio padrão do resultado de medida quando a amostra contém radioatividade no nível de  $L_D$ .

Introduzindo uma série de hipóteses para as medidas de  $\sigma_0$ ,  $\sigma_d$  e para um nível de confiança de 95 %, a relação 3.6.2 pode ser representada pela equação<sup>(35)</sup>:

$$L_D = 2,71 + 4,65 \cdot \sigma_b \quad (3.6.3)$$

onde

$\sigma_b$ : desvio padrão da radiação de fundo (background)

A equação 3.6.3 foi utilizada para os cálculos de limite de detecção nesta dissertação. O valor de  $L_D$ , dado em termos das taxas de contagens, é convertido em unidade de concentração do elemento, conhecendo-se os dados das contagens do padrão do elemento em estudo e a massa total da amostra.

# **CAPÍTULO 4**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

Este Capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira parte estão descritas as amostras e procedimentos utilizados nas análises de plásticos e na segunda parte são apresentados os ensaios preliminares realizados para avaliar a qualidade dos resultados com relação a precisão e exatidão, bem como o experimento realizado para a avaliação do efeito da atenuação do fluxo de nêutrons na irradiação das amostras de plástico.

### **4.1 Amostras de plástico analisadas**

#### **4.1.1 Coleta das amostras**

As amostras de plástico analisadas, foram obtidas por meio da coleta de diversos tipos de materiais e de embalagens, a maioria, utilizadas no dia - dia. Tais amostras consistiram de diferentes tipos de embalagens, tais como de produtos alimentícios, produtos de limpeza, materiais hospitalares (seringas descartáveis, frascos de soro fisiológico, bolsas de sangue), de sacolas plásticas diversas e também, de diferentes tipos de plástico granulado virgem e granulado reciclado os quais serão processados para dar origem a novas embalagens.

Estas amostras, inicialmente, foram lavadas e codificadas. Para amostras oriundas de materiais de limpeza, foi designado o código L; para as amostras provenientes de medicamento ou alimento foi dado o código MA; as amostras provenientes de sacolas plásticas receberam o código SP e, as amostras de plástico granulado receberam códigos diversos, conforme o tipo de plástico ( PE, para polietileno; PS, para poliestireno; PP, para polipropileno; NY, para nylon, e assim por diante). As amostras de plástico granulado foram fornecidas pela Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

#### 4.1.2 Limpeza das amostras de plástico

Primeiramente, foi feita uma lavagem das embalagens com detergente doméstico e água, para remover o rótulo e os resíduos deixados pelo próprio material contido, no caso dos plásticos codificados por L, MA e SP. Depois de secas, estas amostras foram cortadas em dimensões de aproximadamente, 10 cm x 10 cm, usando um par de tesouras de aço inoxidável. Estas amostras foram posteriormente cortadas ou fragmentadas em dimensões menores que 1cm x 1cm. Para as amostras de plástico granulado, não foi necessário o corte em dimensões menores.

A lavagem destas amostras cortadas de 1cm x 1cm foi feita utilizando béqueres, de 80 ml de capacidade, e utilizando água destilada. As amostras foram imersas em béqueres, nos quais permaneceram por cerca de uma hora.



Em seguida, as amostras de plástico foram separadas da água por filtração, utilizando-se um funil comum e papéis de filtro Whatman nº 40, e depois secas à temperatura ambiente na cabine de fluxo laminar classe 100 para evitar a contaminação.

## **4.2 Procedimento para análise de amostras de plástico pelo método de AANI**

### **4.2.1 Preparação dos padrões de elementos**

Os padrões sintéticos foram preparados dissolvendo-se os elementos na forma de metais, óxidos ou sais, todos de grau p.a. com reagentes apropriados, ou ainda, dispondo-se de uma solução com concentração já conhecida do elemento, como a solução Titrisol da Merck. Na Tabela 2 está descrito de maneira resumida o procedimento utilizado na preparação das soluções padrão estoque

Dispondo-se então, das soluções estoque, foram preparadas, em alguns casos, soluções padrões diluídas contendo um ou mais elementos. Estas soluções simples e multielementares foram codificadas para facilitar sua identificação. Os padrões para irradiação foram preparados pipetando-se 50 µl de cada solução padrão sobre tiras de papéis de filtro Whatman nº 40 de 1,2 cm x 3,0 cm. Estas tiras com as soluções pipetadas foram colocadas no dessecador para secagem. Após a secagem, os papéis foram dobrados de forma que

apresentassem as mesmas dimensões das amostras, e colocados em invólucros de polietileno previamente limpos com ácido nítrico p.a diluído e água destilada.

Tabela 2. Preparação das soluções padrões estoques de elementos

ELEMENTO	FORMA DO ELEMENTO UTILIZADO	MODO DE PREPARAÇÃO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE (mg/ml)
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> da JMC(*)	Dissolução com HNO <sub>3</sub>	0,644
Ba	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , p.a Merck	Dissolução com HNO <sub>3</sub> a quente	3,81
Br	KBr, p.a Merck	Dissolução com Água destilada	2,03
Cd	Cd metálico em barra da JMC	Limpeza com HNO <sub>3</sub> dil., Dissolução com HNO <sub>3</sub> a frio	3,39
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> da JMC	Dissolução com HNO <sub>3</sub> a quente	0,552
Cr	Cr metálico em bolas da JMC	Limpeza c/ HF dil., dissol. HF+H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a quente	7,79
Fe	Fe em pó (99,99%) Aldrich Chem. Co.	Dissolução com HNO <sub>3</sub> a quente	27,1
Sb	Sb metálico da JMC	Limpeza c/ HNO <sub>3</sub> dil, dissol. c/ HNO <sub>3</sub> +HF / aquecimento	4,14
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> da JMC	Dissolução com HNO <sub>3</sub> a quente	0,593
Se	SeO <sub>2</sub> da JMC	Dissolução com HNO <sub>3</sub>	1,94
Sn	Sn metálico granulado p.a da Carlo Erba	Dissolução com HNO <sub>3</sub> + HCl a frio	4,07
Ti		Solução Titrisol 9946 p.a, Merck	8,36
Zn	Zn metálico em barra da JMC	Limpeza com HNO <sub>3</sub> diluído Dissolução com HNO <sub>3</sub>	7,90

(\*) JMC: Johnson Matthey Chemical Limited, reagente espectrograficamente puro.

Os padrões preparados com seus respectivos códigos e massas dos elementos utilizados na análise se encontram na Tabela 3.

Tabela 3. Padrões utilizados nas análises de plástico

<i>Códigos dos Padrões</i>	<i>Elementos e massas (<math>\mu\text{g}</math>)</i>
Padrão TI	Ti = 50,0
Padrão ZF	Zn = 31,6 Fe = 270,7 Cu = 4,72 Sb = 0,829
Padrão AC	As = 1,29 Sc = 0,0593 Co = 0,110 Cr = 1,56
Padrão BS	Br = 8,10 Se = 7,77 Cd = 3,39
Padrão SN	Sn = 203,5
Padrão BA	Ba = 190,3

#### 4.2.2 Procedimento para análise

Cerca de 200 a 300 mg da amostra pesados em invólucro de polietileno previamente limpo com solução de ácido nítrico p.a diluído e água destilada, foram embalados juntamente com os padrões sintéticos dos elementos, num dispositivo chamado de "coelho" de alumínio para irradiação no reator IEA-R1 por um período de 8 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Para a medida das atividades gama induzidas, as amostras e os padrões irradiados foram fixados em pranchetas de aço inoxidável. A primeira medida para determinação dos elementos As, Ba, Br, Cd, Cr, Fe, Sb e Ti foi feita após 5 a 7 dias de decaimento, sendo que os padrões foram medidos por cerca de 90 minutos e, as amostras, por cerca de 300 minutos. A segunda medida para análise dos elementos Co, Sc, Se, Sn e Zn foi feita após 12 a 14 dias de decaimento, sendo que neste caso, os padrões foram medidos cerca de 120 minutos e as amostras, durante a noite (cerca de 600 minutos). Estas medidas foram feitas utilizando-se um detetor de Ge hiperpuro (modelo GEM 20190 da EG&G - Ortec), ligado ao cartão ACE8K, a um microcomputador e eletrônica associada. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 0,94 keV, para o fotopico 122,0 keV do  $^{57}\text{Co}$ , e 1,79 keV, para o fotopico de 1332,5 keV do  $^{60}\text{Co}$ . Os espectros de raios gama foram processados usando programa de computação VISPECT2<sup>(36)</sup> em linguagem Turbo Basic que nos fornece as energias dos raios gama e as taxas de contagens (área sob o pico).

A identificação dos radioisótopos foi feita pela meia-vida e energia dos raios gama, consultando a tabela de radionuclídeos formados na reação nuclear com nêutrons<sup>(37)</sup>. Os dados das características dos radioisótopos identificados nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 4.

### **4.3 Análise dos materiais de referência**

Tabela 4. Características dos radioisótopos utilizados neste trabalho

<i>Elemento</i>	<i>Radioisótopo Medido</i>	<i>E<sub>γ</sub> (keV)</i>	<i>Tempo de Meia-vida</i>
As	<sup>76</sup> As	559,1	26,32 horas
Ba	<sup>131</sup> Ba	373,2 / 496,3	11,8 dias
Br	<sup>82</sup> Br	554,0 / 776,5	35,3 horas
Cd	<sup>115m</sup> In / <sup>115</sup> Cd	336,3 / 527,9	53,46 horas
Co	<sup>60</sup> Co	1173,3	5,27 anos
Cr	<sup>51</sup> Cr	320,1	27,7 dias
Fe	<sup>59</sup> Fe	1099,3 / 1291,6	44,5 dias
Sb	<sup>122</sup> Sb	564,2	2,70 dias
Sc	<sup>46</sup> Sc	889,3	83,81 dias
Se	<sup>75</sup> Se	264,7	119,77 dias
Ti	<sup>47</sup> Sc	159,4	3,35 dias
Zn	<sup>65</sup> Zn	1115,6	243,9 dias

#### 4.3.1 Avaliação da precisão e exatidão dos resultados pela análise de materiais de referência

Para estudar a exatidão dos resultados, foram feitas as análises de materiais de referência: sedimento marinho BCSS-1, do National Research Council Canada (NRCC)<sup>(38)</sup>, Canada; material de referência Rice Flour N<sup>o</sup> 10-C e o material de referência Vehicle Exhaust Particulates N<sup>o</sup> 8, sendo estes dois últimos fornecidos pelo National Institute for Environmental Studies (NIES)<sup>(39,40)</sup> do Japão e, três materiais de referência de polietileno, VDA001, VDA002 e VDA003, do International Measurement Evaluation Programme IMEP-2<sup>(41)</sup>, da

Belgica.

Para o material de referência BCSS-1, a determinação de perda por secagem não foi realizada pelo fato de ser material geológico, e não haver praticamente absorção de umidade. Para o material de referência Vehicle Exhaust Particulates, a perda de peso na secagem também foi desprezível. Porém, para o material de referência Rice Flour, a determinação de perda de peso foi realizada, utilizando cerca de 400 mg deste material de referência biológico e realizando a secagem numa estufa, a uma faixa de temperatura de 80 a 85 °C, por cerca de quatro horas. O valor obtido para a percentagem de perda na secagem foi de 8,58%. Este valor foi utilizado para cálculo das concentrações do elemento Cd na base seca do material de referência Rice Flour.

Para análise de cada um dos materiais de referência foram pesados cerca de 100 mg, também em invólucros plásticos, e foram irradiados juntamente com os padrões sintéticos dos elementos, adotando as mesmas condições experimentais das análises de plástico.

#### 4.3.2 Avaliação da precisão de resultados na análise de plásticos

Para avaliar a precisão dos resultados das análises de uma amostra real de plástico, foi escolhida uma embalagem plástica de alimento, e também uma amostra de poliestireno reciclado. Estas análises foram realizadas em replicatas

adotando-se as mesmas condições descritas no item 4.2.2.

#### **4.4 Estudo do efeito da atenuação do fluxo neutrônico pela amostra de plástico**

Como o plástico é um moderador de nêutrons, para verificar o efeito da atenuação do fluxo de nêutrons pela amostra de plástico, foi realizado um experimento semelhante ao descrito por Thompson e colaboradores<sup>(22)</sup>. Para este experimento, um aferidor de uma liga de fio de ouro-alumínio (0,1% de Au; 99,9% de Al) foi cortada em oito secções de comprimentos aproximadamente iguais, as quais foram pesadas e colocadas em invólucros de plástico para irradiação. A massa de cada aferidor foi de cerca de 10 mg. Para irradiação, estes aferidores foram montados em um sistema de polietileno cilíndrico, de 1,4 cm de diâmetro e 2,2 cm de altura. Os aferidores de ouro foram colocados neste sistema da seguinte forma: quatro aferidores foram colocados na superfície lateral do cilindro, equidistantes entre si; dois foram colocados na região interna do cilindro, e por fim, os outros dois foram colocados nas bases inferior e superior do cilindro. Estes aferidores de Au-Al foram sustentados no cilindro por fita adesiva comum (durex), e colocados no dispositivo de alumínio (coelho) para irradiação. A Figura 4 mostra a disposição dos aferidores no cilindro de polietileno.

A irradiação do sistema procedeu-se por um período de 3 horas, sob fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Após cerca de cinco dias de decaimento, cada um

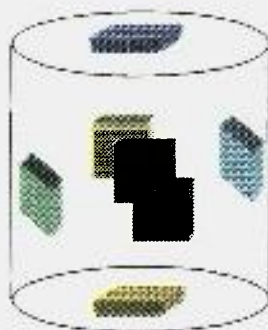


Figura 4. Disposição dos aferidores de Au-AI no cilindro de polietileno

dos aferidores foram medidos no detetor de Ge hiperpuro, por cerca de 30 minutos. Conhecendo-se as massas dos fios de Al-Au e tendo os valores das taxas de contagens, foram calculadas as atividades específicas do  $^{198}\text{Au}$  para o mesmo tempo de decaimento. Para análise dos resultados, os valores das atividades obtidos para os aferidores dispostos nas diversas posições do cilindro foram normalizados em relação a atividade específica média obtida dos dois aferidores colocados no centro do cilindro.

#### 4.5 Determinação de limites de detecção

Foram determinados limites de detecção de treze elementos, para três amostras de plástico distintas. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas na análise de plásticos e os valores de limite de detecção foram calculados segundo a fórmula simplificada de Currie descrita no item 3.6.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados para estabelecimento das condições adequadas para análise de plásticos e os resultados das análises de produtos plásticos diversos.

### **5.1 Avaliação da exatidão e precisão dos resultados pela análise de materiais de referência**

Na Tabela 5 encontram-se as médias dos resultados das análises de materiais de referência BCSS-1 (sedimento marinho), Vehicle Exhaust Particulates Nº 8, Rice Flour 10 C, bem como dos materiais plásticos de referência VDA 001, VDA 002 e VDA 003. Os valores dos seus certificados<sup>(38,39,40,41)</sup> também estão dispostos nesta Tabela, para comparação com os resultados obtidos.

Pode-se observar nesta Tabela 5 que para a maioria dos elementos, os resultados apresentam uma boa concordância com os valores certificados, com porcentagens de erros relativos inferiores a 16,0 %. Os resultados menos satisfatórios foram obtidos para As, Co e Cr, com erros percentuais variando de

16,7 % a 22,5 %.

Tabela 5. Análises dos materiais de referência

Elementos	Materiais de Referência*	Resultados Obtidos $x \pm s^{**}$	Valores Certificados	Des. Padrões. Relativos $sr$ (%)	Erros Per. Relativos $Er$ (%)
As ( $\mu\text{g/g}$ )	(1)	$8,6 \pm 0,6$	$11,1 \pm 1,4$	7,0	22,5
	(2)	$2,2 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	13,6	15,4
Br ( $\mu\text{g/g}$ )	(2)	$57,9 \pm 2,3$	(56,0)***	3,9	
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	(3)	$1,86 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,06$	3,8	2,2
	(4)	$40,0 \pm 0,4$	40	1,0	0
	(5)	$73,6 \pm 2,4$	75	3,3	1,8
	(6)	$196,7 \pm 5,0$	200	2,5	1,6
Co ( $\mu\text{g/g}$ )	(1)	$9,5 \pm 0,3$	$11,4 \pm 2,1$	3,1	16,7
	(2)	$2,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	7,4	18,2
Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	(1)	$109 \pm 1$	$123 \pm 14$	0,9	11,4
	(2)	$20,5 \pm 1,7$	$25,5 \pm 1,5$	0,8	19,6
Fe (%)	(1)	$3,13 \pm 0,09$	$3,29 \pm 0,10$	2,9	4,9
Sb ( $\mu\text{g/kg}$ )	(2)	$6,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,4$	7,7	8,3
Sc ( $\mu\text{g/g}$ )	(2)	$0,54 \pm 0,04$	(0,55)	7,4	
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	(2)	$1,5 \pm 0,2$	(1,3)	13,3	
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	(1)	$113 \pm 6$	$119 \pm 12$	5,3	5,0
	(2)	$867 \pm 54$	$1040 \pm 50$	6,2	16,6

\*(1) Sedimento marinho BCSS-1, (2) Vehicle Exhaust Particulates, (3) Rice Flour 10C, (4) Polietileno VDA 001, (5) Polietileno VDA 002 e (6) Polietileno VDA 003;

\*\*  $x \pm s$  – média e desvio padrão de 4 a 10 determinações;

\*\*\* - números entre parênteses indicam valores informativos

A não concordância no resultado de As para o material BCSS-1 se deve à interferência das altas taxas de contagens do  $^{24}\text{Na}$ , que mascaram as atividades menos intensas do  $^{76}\text{As}$ . No caso do Co e Cr, foram obtidas baixas taxas de contagens para os fotopicos de 1173,3 keV do  $^{60}\text{Co}$  e de 320,1 keV do  $^{51}\text{Cr}$ , e portanto, com maior desvio padrão nas suas taxas de contagens. A precisão dos resultados foi avaliada determinando os desvios padrões relativos, variaram de 0,8 a 13,6 %, considerados, em geral, aceitáveis para análise de elementos presentes em baixas concentrações. Para melhor visualização, os resultados obtidos na Tabela 5 foram normalizados em relação aos valores certificados, e estes resultados são apresentados na Figura 5. Esta Figura mostra que a maioria dos resultados obtidos está dentro da faixa de 15 % dos valores certificados.

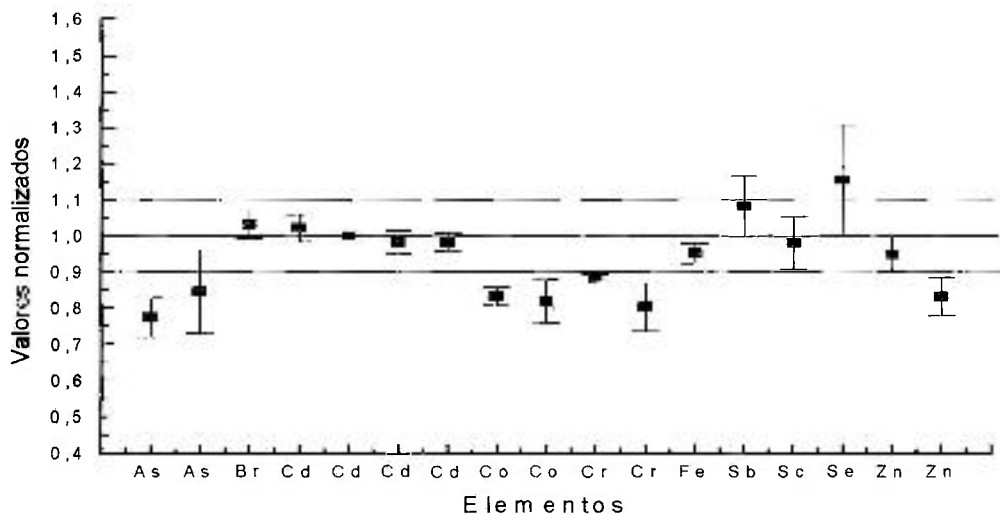


Figura 5. Valores normalizados das concentrações dos elementos nos materiais de referência

## 5.2 Avaliação da precisão dos resultados na análise de plásticos

Na Tabela 6 estão os resultados das análises, em cinco réplicas, de uma embalagem plástica de sorvete de coloração creme. Estas determinações foram realizadas com o intuito de se avaliar a reprodutibilidade nos resultados da análise do material plástico.

Tabela 6. Análises de uma amostra de plástico em replicatas

Elementos	Determ. 1	Determ. 2	Determ. 3	Determ. 4	Determ. 5	Média e Desv. padrão	sr (%)
As ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	81,3	80,3	84,7	82,0	84,3	$83 \pm 2$	2,4
Br ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1,12	0,95	1,29	0,10	0,08	$0,71 \pm 0,58$	81,6
Cd ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	180,2	168,1	171,4	171,7	165,4	$171 \pm 6$	3,5
Co ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	46,8	68,8	105,2	40,0	43,0	$61 \pm 27$	44,2
Cr ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	455,3	460,5	373,4	433,8	375,5	$419 \pm 43$	10,3
Fe ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	41,9	38,8	37,2	40,9	37,8	$39 \pm 2$	5,1
Sb ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	40,1	37,8	41,8	39,9	44,9	$41 \pm 3$	7,3
Sc ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	98,2	87,8	98,3	97,1	109,9	$98 \pm 8$	8,2
Se ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	506,8	550,3	406,1	427,0		$472 \pm 67$	14,3
Ti ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	10830	9345	9746	9874	9014	$9762 \pm 687$	7,0
Zn ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	71,9	68,3	68,2	68,5	63,6	$68 \pm 3$	4,4

Observando-se a Tabela 6, pode-se notar que para os elementos As, Cd, Cr, Fe, Sb, Sc, Ti e Zn, os resultados obtidos apresentam boa precisão com percentagens de desvios padrões relativos inferiores a 10 %. Entretanto, os elementos Br, Co e Se apresentaram resultados oscilantes, e conseqüentemente com altos valores de desvios padrões relativos. Estes resultados demonstram que

a amostra pode ser não homogênea com relação às concentrações destes três elementos. No caso do Br existe a possibilidade de volatilização deste elemento durante a irradiação. Para os casos do Co e Se, deve-se notar que estes elementos apresentaram-se em teores muito baixos, da ordem de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Também foi avaliada neste trabalho a reprodutibilidade nos resultados obtidos em uma amostra de poliestireno cinza reciclado e granulado. Os resultados das sete determinações desta amostra, apresentados Tabela 7, indicam que a maioria dos elementos analisados apresenta uma boa reprodutibilidade com desvios padrões relativos inferiores a 15,0 %, indicando homogeneidade dos elementos analisados na amostra. Também neste caso, o resultado menos preciso foi o obtido para o elemento Br, que apresentou desvio padrão relativo de 17,2 %. Os resultados obtidos para Co apresentaram desvio padrão de 15,0 %, devido provavelmente ao baixo teor deste elemento na amostra, e também, à não homogeneidade deste elemento na amostra.

### **5.3 Estudo do efeito da atenuação do fluxo de nêutrons na análise de plástico**

Os resultados das atividades específicas de  $^{198}\text{Au}$  obtidas para os aferidores Au-Al dispostos nas diferentes posições do cilindro de polietileno foram normalizados em relação a atividade específica obtida para o aferidor colocado no

Tabela 7. Análises da amostra de poliestireno reciclado cinza em replicatas

<i>Elementos</i>	<i>Determ</i> 1	<i>Determ</i> 2	<i>Determ</i> 3	<i>Determ</i> 4	<i>Determ</i> 5	<i>Determ</i> 6	<i>Determ</i> 7	<i>Média e</i> <i>Des. Pad.</i>	<i>sr (%)</i>
Ba (µg/g)	312,0	330,3	278,3	336,8	277,6	296,3	284,4	302 ± 25	7,9
Br (µg/g)	21,0	26,3	19,1	31,2	29,6	28,5	27,8	26 ± 5	17,2
Cd (µg/g)	1563	1270	1578	1584	1373	1538	1508	1488 ± 120	8,0
Co(µg/kg)	342,7	283,4	248,1	309,3	251,6	260,2	220,3	274 ± 41	15,0
Cr(µg/kg)	33,6	34,4	38,8	41,4	30,4	39,4	36,1	36 ± 4	10,4
Fe (µg/g)	925,3	1040,9	1127,8	1053,9	904,4	950,3	931,2	991 ± 84	8,5
Sb (µg/g)	10,5	10,2	10,8	12,7	11,4	12,1	11,8	11,3 ± 0,9	7,9
Sc(µg/kg)	98,2	87,8	98,3	97,1	109,9	107,8	108,4	101 ± 8	7,7
Se (µg/g)	115,0	105,6	136,4	125,7	93,4	116,1	110,9	115 ± 14	12,0
Ti (µg/g)	5891	7146	7368	8603	5871	6326	6625	6833 ± 969	14,1
Zn (µg/g)	394,8	400,7	398,4	394,6	372,5	412,8	377,7	393 ± 14	3,5

centro, e estes valores normalizados são apresentados na Tabela 8.

Conforme pode ser observado na Tabela 8, o menor valor normalizado foi obtido para o aferidor colocado no topo e o maior valor foi o obtido em um dos aferidores colocados na parte lateral. A diferença entre as taxas de contagens obtidas para estas duas posições é de 5,7 %. Por outro lado, a diferença entre todas as amostras com relação ao centro é inferior a 2,8 %. Portanto, como as amostras analisadas no presente trabalho foram menores que 6 mm, o efeito de atenuação do fluxo de nêutrons pelo material plástico foi considerado desprezível.

Tabela 8. Resultados normalizados das taxas de contagem do  $^{198}\text{Au}$

<i>Posição da Amostra</i>	<i>Valor Normalizado</i>
centro	1,000
topo	0,969
base	0,973
lateral	1,028
lateral	1,012
lateral	0,993
lateral	0,979

#### 5.4 Análise de amostras de plásticos

Na Tabela 9 estão dispostas as faixas de concentrações dos elementos e os valores da mediana, obtidos nas análises de amostras de embalagens de alimentos, tais como, garrafas de água, copos de água, potes de margarina, potes de sorvete, copinhos de iogurte e garrafas de refrigerante. Com base nestes resultados, pode-se dizer que a maioria dos elementos estão presentes em cada tipo de amostra em uma ampla faixa de concentrações. Os elementos As, Br, Cd, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Ti e Zn foram encontrados na maioria das amostras analisadas. O elemento tóxico Cd, geralmente utilizado como pigmento, foi encontrado em concentrações relativamente altas na amostra de plástico de coloração creme, proveniente de embalagem de margarina, chegando ao nível de 300  $\mu\text{g/g}$ . Este elemento também esteve presente em amostras de embalagens de

colorações amarela e creme, utilizadas para acondicionar sorvete, e também nas amostras de coloração rosa e laranja, utilizadas como embalagens de iogurte, a nível de  $\mu\text{g}/\text{kg}$

O metal pesado Sb, utilizado como catalisador no processamento do PET, foi encontrado em amostras de garrafa de refrigerante, atingindo um valor médio de cerca de  $140 \mu\text{g}/\text{g}$ , e também em outras amostras analisadas neste trabalho, porém em concentrações muito mais baixas. Os elementos Fe, Ti e Zn foram determinados na maioria das amostras, em concentrações da ordem de  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

Na Tabela 10 encontram-se as faixas e os valores de mediana das concentrações de elementos obtidos para embalagens plásticas de produtos de limpeza tais como de alvejante líquido, de sapólio, de detergente líquido, de amaciante de roupa e de limpador instantâneo. O elemento Cd não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, e os demais elementos, para o mesmo tipo de embalagem, foram encontrados em amplas faixas de concentrações. Os elementos Ba, Fe, Sn, Ti e Zn foram encontrados em níveis mais elevados, da ordem de  $\mu\text{g}/\text{g}$ , neste grupo de amostras.

Na Tabela 11 encontram-se os resultados das análises de sacolas plásticas de diferentes cores utilizadas em feiras e supermercados, para embalar produtos diversos como alimentos (frutas, verduras, legumes) e outros produtos vendidos em supermercados.

Com base na Tabela 11, pode-se dizer que os elementos Co, Sb e Zn foram encontrados em todas as amostras de sacolas plásticas analisadas, sendo que Co e Sb apresentaram-se em níveis de  $\mu\text{g}/\text{kg}$  e Zn em níveis de  $\mu\text{g}/\text{g}$ . Os plásticos incolores 1 e 2 apresentaram teores muito baixos de elementos, como esperado, uma vez que devem ser livres de pigmentos ou corantes.

Os elementos tóxicos As, Cd e Sb foram também encontrados em algumas amostras, porém, em teores muito baixos ou não foram detectados. O elemento Cr foi encontrado em teores muito altos, de 0,022 a 0,11 %, em amostras de colorações salmão, verde e vermelha e também em concentrações em níveis de  $\mu\text{g}/\text{g}$  em amostras de coloração parda e preta.

Os limites legais de alguns elementos permitidos para lixo químico, pela Comunidade Européia<sup>(4)</sup>, estão dispostos na Tabela 12, juntamente com os valores máximos das concentrações obtidos nas análises de plásticos, encontrados nas Tabelas 9 a 11.

Tabela 9. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de alimentos

Material contido	Água (5)*	Água (2)	margarina (9)	margarina (9)	creme	amarela	sorvete (3)	sorvete (5)	iogurte (2)	iogurte (2)	logurte (2)	refrigerante (2)
Cor	Incolor	Azul	branca	creme	amarela	creme	laranja	rosa	verde			
As (µg/kg)	ND**	ND	126,2 - 218,1 (168,7)	122,0 - 223,0 (160,5)	40,9 - 88,7 (56,3)	80,3 - 84,7 (82,0)	347,0 - 379,0 (363,0)	98,0 - 114,7 (106,4)	13,5 - 89,5 (51,5)	ND	ND	ND
Ba (µg/g)	ND	ND	ND	6,9 - 694,0 (14,7)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Br (µg/kg)	86,0 - 197,0 (98,0)***	1063 - 1104577 (552820)	65 - 600 (98,0)	67,2 - 882,0 (233,0)	65,1 - 103,5 (78,8)	0,08 - 1,29 (0,95)	79,0 - 281,0 (180,0)	200,0 - 224,0 (212,0)	ND	ND	ND	ND
Cd (µg/kg)	ND	ND	0 - 615,0 (40,0)	0 - 331483 (79737)	0 - 7637 (7111)	165,4 - 180,2 (171,4)	38,5 - 45,0 (41,8)	0 - 1768 (884)	ND	ND	ND	ND
Co (µg/kg)	11,4 - 29,8 (22,9)	16,8 - 26,0 (21,4)	18,6 - 856,0 (22,5)	8,0 - 239,0 (35,0)	0 - 6,0 (4,0)	40,0 - 105,2 (68,8)	14,0 - 30,0 (22,0)	80 - 128 (104,0)	74860 - 81876 (78368)	ND	ND	ND
Cr (µg/kg)	72,7 - 172,0 (76,7)	0 - 145,0 (72,5)	0 - 179,6 (114,0)	0 - 298,0 (139,0)	149,6 - 180,1 (171,4)	373,4 - 460,5 (433,8)	396,0 - 397,0 (396,5)	273,0 - 629,0 (451,0)	ND	ND	ND	ND
Fe (µg/g)	4,9 - 12,8 (6,3)	3,1 - 17,6 (10,4)	1,5 - 8,0 (5,0)	0 - 22,0 (20,0)	0 - 1,6 (0,9)	37,2 - 41,9 (38,8)	71,0 - 80,0 (75,5)	32,3 - 44,7 (38,4)	ND	ND	ND	ND
Sb (µg/kg)	0**** - 4,0 (3,1)	0 - 3,8 (1,9)	70,2 - 155,3 (119,0)	54,0 - 355,0 (104,5)	26,1 - 51,9 (32,8)	37,8 - 44,9 (40,1)	51,9 - 59,9 (55,9)	69,9 - 90,6 (80,3)	130979 - 144139 (137559)	ND	ND	ND
Sc (µg/kg)	0,73 - 4,41 (1,26)	3,6 - 3,9 (3,8)	45,8 - 136,1 (60,3)	36,8 - 102,0 (76,1)	23,7 - 26,5 (24,2)	87,8 - 109,9 (98,3)	25,9 - 30,0 (30,0)	32,3 - 44,7 (38,5)	ND	ND	ND	ND
Se (µg/kg)	ND	ND	1724 - 3406 (2163)	1438 - 3361 (2738)	717 - 2045 (1929)	406,1 - 805,2 (506,8)	22,5 - 27,0 (24,8)	1331 - 1955 (1643)	ND	ND	ND	ND
Sn (µg/g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0 - 146,0 (73,0)	0 - 1235 (617)	ND	ND	ND	ND
Ti (µg/g)	17,0 - 26,3 (25,2)	107 - 114	7359 - 12858 (8534)	5201 - 11755 (9240)	2792 - 3518 (3079)	9014 - 10830 (9746)	1168 - 3816 (2492)	4454 - 6021 (5238)	ND	ND	ND	ND
Zn (µg/g)	0,27 - 0,45 (0,34)	107 - 114 (111)	6,0 - 271,0 (30,9)	0,3 - 76,2 (5,7)	15,9 - 41,7 (17,0)	63,6 - 71,9 (68,3)	0 - 0,35 (0,18)	119 - 150 (135)	ND	ND	ND	ND

\* - indica o número de amostras analisadas, \*\* - indica que este elemento não foi detectado, \*\*\* - indica o valor de mediana obtido  
 \*\*\*\* - indica que o elemento não foi detectado em uma ou mais amostras

Tabela 10. Análises das amostras de plásticos utilizados em embalagens de materiais de limpeza

Material contido	Alvejante (3)*	sapóleo (1)	detergente líquido (4)	desinfetante líquido (3)	amaciante de roupa (3)	limpador instantâneo (3)
Cor	Branca	branca	incolor	incolor	azul	azul
As (µg/kg)	47,0 - 125,0 (75,0)**	6520	ND	4,9 - 17,0 (11,0)	283,0 - 332,0 (325,0)	31,5 - 49,1 (32,7)
Ba (µg/g)	62 - 451 (221,0)	ND	ND	ND	0,9 - 1,4 (1,1)	4,3 - 5,1 (4,8)
Br (µg/kg)	114 - 133 (117,0)	151	1265 - 350 (3016)	820 - 2317 (2057)	48,0 - 132,0 (99,3)	151 - 265 (189)
Co (µg/kg)	0 - 30,0 (24,0)	12	13,1 - 21,7 (18,1)	3,0 - 122,0 (6,8)	3,5 - 5,2 (4,8)	21,7 - 32,8 (22,7)
Cr (µg/kg)	70,0 - 83,0 (72,0)	ND	118,1 - 211,3 (147,0)	58,5 - 165,0 (107,0)	3086 - 3329 (3217)	164 - 2102 (1766)
Fe (µg/g)	1,8 - 14,7 (11,9)	3,5	4,6 - 7,3 (5,9)	3,1 - 5,2 (4,7)	ND	3,3 - 18,3 (5,2)
Sb (µg/kg)	20,5 - 105,0 (87,0)	46,3	20,9 - 125,4 (37,5)	166,3 - 1136,0 (195,0)	44,9 - 56,8 (48,0)	17,6 - 20,8 (19,0)
Sc (µg/kg)	0*** - 41,3 (25,0)	ND	0,88 - 1,03 (0,99)	0 - 0,99 (0,73)	29,9 - 50,7 (37,7)	10,0 - 16,0 (15,9)
Se (µg/kg)	0 - 1359 (1298)	1410	ND	ND	708 - 874 (847)	140 - 392 (364)
Sn (µg/g)	ND****	ND	215 - 2415 (2176)	1582 - 2511 (1943)	ND	ND
Ti (µg/g)	0 - 2390 (1191)	4873	ND	ND	3799 - 4676 (4164)	ND
Zn (µg/g)	6 - 271 (198)	697	0,1 - 360,0 (318,0)	0 - 0,38 (0,24)	17,8 - 20,8 (20,6)	3,6 - 6,5 (6,3)

\* - indica o número de amostras analisadas, \*\* - indica o valor de mediana,

\*\*\* - indica que o elemento não foi detectado em uma ou mais amostras,

\*\*\*\* - indica que este elemento não foi detectado

Tabela 11. Análises das amostras de sacolas plásticas de cores diversas

COR	incolor 1	Lilás	preta	cinza	salmão	beje	vermelha	parda
As (µg/kg)	ND	50,6 ± 1,9*	162,9 ± 2,1	6,8 ± 0,8	55,9 ± 3,2	47,0 ± 4,9	ND	120,3 ± 28,2
Ba (µg/g)	0,37 ± 0,07*	ND	17,5 ± 1,6	4,9 ± 0,5	113,8 ± 2,5	199,6 ± 2,0	ND	1717,0 ± 0,4
Br (µg/kg)	ND	62,9 ± 2,2	5267 ± 11	74,7 ± 1,80	175,8 ± 5,2	146,4 ± 4,9	ND	128,7 ± 21,7
Cd (µg/kg)	ND	ND	1439 ± 82	ND	ND	ND	ND	ND
Co (µg/kg)	4,1 ± 0,4	61,9 ± 6,4	55,1 ± 4,4	10,3 ± 1,2	82,1 ± 7,8	65,6 ± 8,5	48,2 ± 7,9	162,1 ± 5,8
Cr (µg/kg)	79,3 ± 2,3	223,4 ± 20,9	40263 ± 205	223,7 ± 11,1	218846 ± 3218	3670 ± 52	1188536 ± 17391	41658 ± 345
Fe (µg/g)	2,3 ± 0,2	ND	78,2 ± 2,2	ND	119,7 ± 5,5	556,2 ± 6,3	ND	72,0 ± 3,3
Sb (µg/kg)	3,8 ± 0,1	54,6 ± 0,7	22012 ± 45	23,9 ± 0,5	1157 ± 5	3748 ± 23	79587 ± 211	691 ± 3
Sc (µg/kg)	0,29 ± 0,02	27,4 ± 0,5	29,3 ± 0,3	1,8 ± 0,2	34,4 ± 0,8	37,9 ± 0,4	2,0 ± 0,5	76,5 ± 0,9
Se (µg/kg)	5,7 ± 1,6	1140 ± 31	1107 ± 37	9,8 ± 1,4	943 ± 79	3741 ± 39	ND	2378 ± 7
Ti (µg/g)	ND	ND	2686 ± 54	250,2 ± 3,6	ND	5311 ± 65	ND	77,9 ± 0,3
Zn (µg/g)	0,60 ± 0,02	9,3 ± 0,3	56,8 ± 0,3	5,1 ± 0,1	49,7 ± 0,7	101,9 ± 0,7	74,5 ± 0,7	820,4 ± 3,2

COR	Dourada	Branca	rosa transp.	amarela	verde	parda transp.	laranja	incolor 2
As (µg/kg)	41,2 ± 2,1	251,6 ± 24,4	24,2 ± 2,0	141,7 ± 1,3	30,3 ± 3,7	78,1 ± 1,8	ND	ND
Ba (µg/g)	ND	2558 ± 11	100,2 ± 1,5	1,1 ± 0,3	1163 ± 6	27,3 ± 0,8	422,0 ± 2,1	ND
Br (µg/kg)	227,7 ± 3,3	63,0 ± 2,0	120,2 ± 3,4	278,6 ± 2,9	831,7 ± 6,9	2374 ± 6	230,4 ± 60,7	204,8 ± 4,4
Cd (µg/kg)	ND	ND	134,8 ± 17,3	ND	39284 ± 478	405,7 ± 31,2	ND	ND
Co (µg/kg)	37,3 ± 1,0	25,8 ± 3,6	15,8 ± 5,4	112,7 ± 2,1	157,0 ± 8,1	56,3 ± 2,3	6,9 ± 1,4	5,4 ± 0,8
Cr (µg/kg)	ND	91,8 ± 16,7	995,3 ± 27,4	524,3 ± 10,0	384148 ± 3457	12604 ± 70	ND	174,0 ± 8,2
Fe (µg/g)	9,8 ± 0,5	ND	63,6 ± 4,1	49,7 ± 0,9	46,7 ± 3,5	124,8 ± 1,8	4,1 ± 0,7	9,3 ± 0,7
Sb (µg/kg)	12,6 ± 0,5	146,0 ± 1,1	152,4 ± 1,4	1202 ± 2	30038 ± 31	5193 ± 11	11155 ± 68	13,7 ± 0,6
Sc (µg/kg)	ND	92,8 ± 0,7	6,5 ± 0,4	72,9 ± 0,4	30,3 ± 0,6	13,9 ± 0,2	0,47 ± 0,07	ND
Se (µg/kg)	35,4 ± 9,4	66 ± 16	207,1 ± 19,7	1964 ± 15	880,1 ± 63,7	284,8 ± 15,3	ND	274,8 ± 8,6
Ti (µg/g)	247,2 ± 7,9	12875 ± 151	94,1 ± 2,4	6621 ± 152	3170 ± 39	578,1 ± 11,9	ND	ND
Zn (µg/g)	645,4 ± 2,7	149,3 ± 0,8	3,2 ± 0,2	93,3 ± 0,3	203,8 ± 0,6	16,9 ± 0,1	0,99 ± 0,05	103,9 ± 0,4

\* resultado de uma única determinação e incerteza calculada considerando desvios padrões das contagens da amostra e padrão

Tabela 12. Comparação dos valores máximos dos elementos obtidos neste trabalho e os limites máximos estabelecidos pela Comunidade Européia

<i>Elementos</i>	<i>Embalagem (cor)</i>	<i>Valores máximos obtidos nas embalagens (<math>\mu\text{g/g}</math>) (presente trabalho)</i>	<i>Valores máximos permitidos para lixo químico (<math>\mu\text{g/g}</math>) (Comunidade Européia)</i>
As	Frasco de sapóleo (branca)*	7	50
Ba	Sacola plástica (parda)*	1717	20000
<b>Cd</b>	<b>Pote de margarina (creme)**</b>	<b>80</b>	<b>50</b>
Co	Garrafa de refrigerante(verde)**	79	5000
Cr	Sacola plástica (vermelha)*	1189	50
Sb	Garrafa de refrigerante(verde)**	138	50
Se	Sacola plástica (beje)*	4	50
Sn	Frasco de detergente (incolor)**	2176	5000
Zn	Sacola plástica (parda)*	820	20000

\*- Resultado de uma única determinação, \*\* - Valor de mediana encontrado para uma ou mais amostras

Com base na Tabela 12, pode-se dizer que para a maioria dos elementos, os valores encontrados encontram-se abaixo dos limites máximos estabelecidos para lixo químico pela Comunidade Européia, entretanto, para algumas amostras, os elementos Cd, Cr e Sb foram encontrados em concentrações superiores a estes valores limites. Para o Cr, sua concentração na sacola plástica vermelha excedeu cerca de vinte vezes o valor limite estabelecido para rejeitos químicos.

A Tabela 13 mostra que os produtos plásticos hospitalares constituídos de bolsa de sangue, seringa descartável e frasco de soro, apresentaram para maioria

Tabela 13 Análises de produtos plásticos hospitalares

<i>Elementos</i>	<i>bolsa de sangue</i> (2)*	<i>seringa descartável</i> (4)	<i>frasco de soro hospitalar</i> (2)
As (µg/kg)	ND	1,8 – 6,9 (4,7)	0,41 – 0,49 (0,45)
Ba (µg/g)	ND	1,1 – 2,4 (2,1)	ND
Br (µg/kg)	12408 – 13618 (13013)	45,7 – 249,4 (155,9)	42,1 – 45,7 (43,9)
Co (µg/kg)	75,4 – 133,4 (104,4)	13,7 – 25,4 (21,1)	13,8 – 18,0 15,9
Cr (µg/kg)	ND	31,3 – 102,2 (49,5)	15,0 – 23,2 (19,1)
Fe (µg/g)	0, – 0,56 (0,28)	1,5 – 2,6 (2,2)	0,44 – 0,54 (0,49)
Sb (µg/kg)	1,9 – 3,9 (2,9)	4,3 – 6,9 (5,3)	0,33 – 0,35 (0,34)
Sc (µg/kg)	0 – 0,19 (0,10)	0,26 – 0,56 (0,47)	0 – 0,16 (0,08)
Ti (µg/g)	ND	15,8 – 36,6 (24,4)	ND
Zn (µg/g)	49,4 – 50,8 (50,1)	1,5 – 2,3 (1,8)	ND

\* - número de amostras analisadas

dos elementos, teores muito baixos. Os elementos Cd, Se e Sn não constam nesta Tabela porque não foram detectados em todas as amostras analisadas.

### 5.5 Análises das amostras de concentrado de cor (náilon-6)

As amostras de concentrados de cor (náilon-6) foram analisados também pelo método de análise por ativação e as mesmas condições de análise de plástico foram adotadas. Os resultados destas análises, já divulgados por Mateus e colaboradores<sup>(42)</sup>, são apresentados na Tabela 14. Observa-se que a amostra de

náilon-6 cor branca leitosa apresentou baixas concentrações de elementos, quando comparada com as amostras de náilon coloridas, que apresentaram, em alguns casos, teores elevados de elementos. As amostras de náilon-6 vermelha, vinho e laranja, apresentaram teores elevados de Cd e Se, ultrapassando 1000 µg/g. A amostra de cor verde apresentou altas concentrações de Ba, Cr, Fe e Sb.

Tabela 14. Constituintes inorgânicos encontrados em amostras de náilon-6

<i>Tipo de Plástico</i>	<i>náilon</i>	<i>náilon</i>	<i>Náilon</i>	<i>náilon</i>	<i>náilon</i>
Utilização	fabricação de produtos	pigmentação de produtos	Pigmentação de produtos	pigmentação de produtos	pigmentação de produtos
Cor	branca leitosa	verde	vermelha	vinho	laranja
Número de determinações	(1)*	(1)	(2)	(2)	(2)
As (µg/kg)	ND	ND	ND	ND	3206 ± 26 3907 ± 122
Ba (µg/g)	2,2 ± 0,2**	1090 ± 4	137,4 ± 8,9 ND	33,9 ± 4,5 ND	372,4 ± 2,4 378,2 ± 2,7
Br (µg/kg)	110,1 ± 1,2	16819 ± 33	228,9 ± 7,8 255,5 ± 15,9	156052 ± 452 176098 ± 1071	16398 ± 57 ND
Cd (µg/g)	ND	20,2 ± 1,4	4053 ± 11 4801 ± 29	1099 ± 5 1172 ± 7	2771 ± 13 2747 ± 16
Co (µg/kg)	20,7 ± 0,9	331,5 ± 8,7	105,4 ± 3,2 127,2 ± 3,2	1423 ± 49 215,2 ± 5,7	342,5 ± 13,8 259,5 ± 5,8
Cr (µg/kg)	ND	202328 ± 3473	940,3 ± 105,3 ND	289,3 ± 36,9 470,5 ± 68,8	8861 ± 90 8466 ± 95
Fe (µg/kg)	ND	729,1 ± 6,4	197,6 ± 2,3 220,7 ± 2,5	47,6 ± 7,2 61,8 ± 2,3	549,1 ± 8,8 601,0 ± 4,3
Sb (µg/kg)	2,6 ± 0,1	52866 ± 106	29,5 ± 3,4 35,1 ± 2,4	1017 ± 5 1176 ± 8	66,6 ± 3,2 62,4 ± 3,2
Sc (µg/kg)	0,46 ± 0,04	699,3 ± 2,0	ND 0,64 ± 0,12	8,3 ± 0,5 8,8 ± 0,4	612,4 ± 3,2 611,7 ± 3,7
Se (µg/g)	ND	ND	1093 ± 4 1187 ± 56	284,9 ± 0,8 291,0 ± 1,2	570,3 ± 1,7 530,9 ± 2,1
Ti (µg/g)	4,1 ± 1,4	1666 ± 25	257,6 ± 28,8 ND	641,6 ± 16,2 703,3 ± 21,4	5549 ± 48 10330 ± 98
Zn (µg/g)	1,6 ± 0,2	324,5 ± 1,5	85,1 ± 0,4 100,8 ± 0,5	689,1 ± 3,3 753,2 ± 3,1	270,7 ± 2,5 284,3 ± 1,2

\* Indica número de determinações de uma mesma amostra

\*\* Desvio padrão calculado considerando erros nas medidas das taxas de contagens da amostra e padrão

Os resultados da Tabela 14 indicam que as amostras de náilon-6 coloridas, utilizadas na pigmentação de produtos plásticos, possuem maiores concentrações de elementos tóxicos quando comparadas com a amostra branca leitosa, livre de aditivos.

## 5.6 Limites de detecção

Os resultados de limite de detecção da Tabela 15 indicam a alta sensibilidade do método de análise por ativação.

Tabela 15. Valores de limite de detecção

<i>Elementos</i>	<i>Energias (keV)</i>	<i>MA2 (incolor)</i>	<i>MA21 (amarela)</i>	<i>MA29 (preta)</i>
As ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	559	2,6	3,6	89,8
Ba ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	373	2,5	4,3	29,3
Ba ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	496	0,8	1,5	6,8
Br ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	554	2,6	22,2	52,5
Br ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	776	7,9	5,7	14,8
Cd ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	336	86,2	119,6	577,8
Cd ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	527	134,9	193,2	791,4
Co ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1173	15,1	2,5	12,4
Cr ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	320	14,3	31,7	143,1
Fe ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1099	0,9	1,6	7,9
Fe ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1291	1,2	1,5	12,3
Sb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	564	1,6	2,8	18,1
Se ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	264	25,9	27,3	74,6
Sc ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	889	0,12	0,39	0,86
Sn ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	391	2,4	4,3	29,1
Ti ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	159	7,7	1,8	34,4
Zn ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1115	0,06	0,09	0,43

Também conforme esperado, os valores de limite de detecção dependem das impurezas presentes na matriz, isto é, tomando como exemplo a amostra MA29, uma matriz complexa com altos teores de diversos elementos, apresentou valores de limite de detecção mais elevados que as demais amostras MA2 e MA21.

## **5.7 Conclusões**

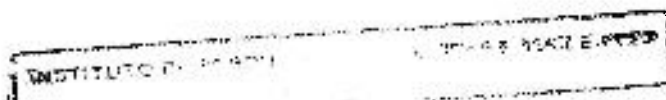
Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o presente trabalho atingiu os objetivos propostos, ou seja, de definir uma metodologia analítica para análise de componentes inorgânicos em materiais plásticos, com precisão e exatidão adequadas de seus resultados e também, de analisar os componentes inorgânicos As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti e Zn em materiais plásticos provenientes principalmente de embalagens e materiais hospitalares.

Além disso, a metodologia de análise por ativação adotada neste trabalho foi bastante adequada para análise de materiais plásticos, principalmente por apresentar alta sensibilidade, conforme mostrado pelos resultados de limites de detecção, abranger ampla faixa de concentrações, e finalmente, por possuir caráter não destrutivo, o que é uma grande vantagem em se tratando da matriz de plástico.

Com relação aos resultados obtidos nas análises de materiais plásticos, pode-se concluir que os plásticos coloridos apresentam, em geral, concentrações mais elevadas de elementos quando comparados com os plásticos incolores. Os

elementos tóxicos Cd , Cr e Sb foram encontrados em níveis de percentagens em algumas amostras de plásticos de coloração creme, vermelha e verde, respectivamente, utilizadas como embalagens de alimentos. Estas concentrações são superiores aos limites legais estabelecidos para rejeitos químicos pela Comunidade Européia.

No Brasil não há valores que limitem o uso de aditivos a base de componentes inorgânicos em materiais plásticos. Os resultados obtidos indicam a necessidade de estabelecer limites no uso de aditivos, bem como dos elementos presentes nos rejeitos químicos. Os resultados obtidos neste trabalho também sugerem o estudo da migração destes elementos encontrados em embalagens de alimentos para seu conteúdo.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOARES M. A . Reciclagem do Plástico, dissertação de mestrado – Universidade Camilo Castelo Branco , 1996.
2. RISSO, W.; WIEBECK, H. Reciclagem do plástico (e suas aplicações industriais)., Coordenadoria Executiva de Cooperação Universitária e de Atividades Especiais - CECAE, p. 2-37, 1994.
3. BODE, P. The use of INAA for the determination of trace elements, in particular cadmium, in plastics in relation to the enforcement of pollution standards. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 167, n.2, p.361-367, 1993.
4. BODE, P.; BRUIN, M. DE.; AALBERS, TH. G.; MEYER P. J. Plastics from household waste as a source of heavy metal pollution. An inventory study using INAA as analytical technique. **Biol. Trace Elem. Res.**, v.26/27, p.377-383, 1990.
5. LANDSBERGER, S.; BUCHHOLZ, B. A.; KAMINSKI, M.; PLEWA, M. Trace elements in municipal solid waste incinerator fly ash. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.**, v.167, n.2, p.331-340, Jan, 1993.

6. WAGNER, J. P.; EL-AYYOUBI, M. A.; KONZEN, R. B.; KROHN, J. L. Quantitative identification of antimony, barium, cadmium, and tin during controlled combustion of plastics. ***Polymer-Plastics Technology and Engineering.***, v.31, n.1-2, p.73-101, Jan.-Feb, 1991.
7. KRISHNAN, S. S.; JERVIS, R. E.; VELA, L. D. Studies of incinerator ashes and environmental effects using radioanalytical techniques. ***Biol. Trace Elem. Res.*** v.43/45 p. 169-175, 1994.
8. LANDSBERGER, S.; CHICHESTER, D. L. Characterization of household plastics for heavy metal using neutron activation analysis. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 192, n.2, p.289-297, 1995.
9. HEGBERG, B. A.; HALLENBECK, W. H.; BRENNIMAN, G. R. Plastics recycling rates. ***Resour.Conserv. Recycl.***, v.9, n.1-2, p.89-107 ISSN: 0921-3449, 1993.
10. BODE, P.; SARILAR, M.; SCHIPPER, W.J.; DE BEURS, M. J. M. 10 years of INAA for inspection of cadmium in plastics: experiences, trends and expectations. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, to be published.
11. PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N, P. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v 1, 443 – 448, Editora CIP – Brasil, São Paulo, 1995.

12. Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação - Resolução nº 45/77 – Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, com fundamento no artigo 26º e no item II do Artigo 5º do Decreto-Lei nº 986 de 21 de outubro de 1969.
  
13. THOMPSON, D.; PARRY, S.J.; BENZING, R. A novel method for the determination of migration from food contact materials. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters**, v. 213, n.5, p.349 - 359, 1996.
  
14. THOMPSON, D.; PARRY, S.J.; BENZING, R. The validation of a method for determining the migration of trace elements from food packaging materials into food. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 1, n.1, p.147 - 150, 1997
  
15. FORDHAM, P. J.; GRAMSHAW, J. W.; CREWS, H. M.; CASTLE, L. Element residues in food contact plastics and their migration in food simulants, measured by inductively coupled plasma - mass spectrometry. **Food Additives and Contaminants.**, v.12, n.5, p.651-669, 1995.
  
16. FRANZ, R.; HUBER, M.; PIRINGER, O. G. Testing and evaluation of recycled plastics for food packaging use – possible migration through a functional barrier. **Food Additives and Contaminants.** v. 11, n.4, p. 479 – 496, 1994.
  
17. OSTAPCZUCK, P.; KNEZEVIC, G.; MATTER, L.; STEINLE, G. Cadmium

determination in wrapping paper. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.345, p.308-309, 1993.

18. HAAS, E. W.; SCHNABEL, H.; HOFMANN R. Development of irradiation conditions for neutron activation analysis of inorganic trace impurities in plastics for microeletronic applications **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v 168, p. 403 - 412, 1993.

19. LAMBERTY, A.; BIÈVRE, P. DE; GÖTZ, A. The international measurement evaluation programme IMEP-2: Cd in polyethylene. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.345, p.310-313, 1993.

20. PAUWELS, J.; LAMBERTY, A.; BIÈVRE, P. DE.; GROBECKER, K. H.; BAUSPIESS, C. Certified reference materials for the determination of cadmium in polyethylene. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.849, p.409-411, 1994.

21. SIMMROSS, U.; FISCHER, R.; DÜWEL, F.; MÜLLER, U. Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.358, p.541-545, 1997.

22. THOMPSON, D.; PARRY, S. J.; BENZING, R. Evaluation of nuclear effects in the analysis of plastics by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl.**

**Chem. Letters.**, v.187, n.4, p.255-63, 1994.

23. FORDHAM, P. J.; GRAMSHAW, J. W.; CASTLE, L.; CREWS, H. M.; THOMPSON, D.; PARRY, S. J.; McCURDY, E. Determination of trace elements in food contact polymers by semi-quantitative inductively coupled plasma mass spectrometry. Performance evaluation using alternative multi-element techniques and in-house polymer reference materials. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.10, p.303-309, 1995.

24. MARTINEZ, V. P.; REIG, F. B.; ADELANTADO, J. V. G.; CARBÓ, M. T. D. Multi-elemental determination of heavy metals in plastics using X-ray fluorescence after destruction of the polymer by molten sodium hydroxide. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v 342, p. 586 – 590, 1992.

25. ADELANTADO, J. V. G.; MARTINEZ, V. P.; REIG, F. B.; CARBO, M. T. D.; MOSSI, F. B. Analysis of toxic elements in plastic components for toys. multi-elemental determination by X-ray fluorescence. **Anal. Chim. Acta.**, v.276, n.1, p.39-45, Apr. 1993.

26. VOLLRATH, A.; OTZ, T.; HOHL, C.; SEILER, H. G. Comparison of dissolution procedures for the determination of cadmium and lead in plastics. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.344, p.269-274, 1990.

27. HOFFMANN, P.; PALLER, G.; THYBUSH, B.; STING, U. Determination of stainless steel constituents in plastics. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.339, p.230-234, 1991.
28. ST-PIERRE. J.; KENNEDY. G.; Determination of phosphorus in polymers by INAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.234, n. 1-2, p.51– 54, 1998.
29. ROMAN, A. Polietileno – PEBD. Editora Érica, São Paulo, 1996.
30. WHITTINGTON, L, R. Whittington's Dictionary of Plastics. Editora Technomin Publishing Co., 1978.
31. MANOL, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1991.
32. MIKI, A.; Estabilizantes para plásticos. Koseisha Publisher Co. Ltd., Japão, p.3-7, e p.249-252, 1991.
33. BODE, P.; DE GOEIJ, J. J. M. In MEYERS, R.A, Eds. Encyclopedia of environmetal analysis and remediation, John Wiley & Sons, Inc, p.68-84. 1998.
34. FRIEDLANER G.; KENNEDY J. W.; MILLER, J. M. Nuclear and Radiochemistry, John Willey, New York, 1964.

35. RUCKER, T. L. Methodologies for the practical determination and use of method detection limits. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.*, v.192, n.2, p.345-350, 1995.
36. PICCOT, D. Laboratoire Pierre Sue, CEA-CNRS, Centre d'Estudes de Saclay , France (comunicação pessoal).
37. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory, IAEA - TECDOC-564, 1990.
38. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. MESS-1, BCSS-1, PACS-1 Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents. Certificate, Canada, 1987.
39. NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES. NIES Certificate for Reference Material Rice Flour Nº 10, Japan, 1989.
40. NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES. NIES Certificate Reference Materials Vehicle Exhaust Particulates, Japan, 1987.
41. INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS (IRMM), Comission of the European Communities, Joint Research Centre – Certified reference materials for the determination of cadmium in polyethylene, 1993.

42. MATEUS, S. F.; SAIKI, M.; WIEBECK, H.; SOARES, M. A. Análise por ativação de amostras de poliestireno e náilon (concentrado de cor) granulados. Anais do VI Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ , 1996 em CD-ROM.