

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS E
TIPOS DE POLÍMEROS EM MATERIAIS
PLÁSTICOS METALIZADOS

EUFEMIA PAEZ SOARES

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
2002

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS E TIPOS DE
POLÍMEROS EM MATERIAIS PLÁSTICOS METALIZADOS**

EUFEMIA PAEZ SOARES



**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
2002**

Ao meu marido, Vicente e aos
meus filhos, Gabriel e Julio,
pelo amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Mitiko Saiki, pela orientação, dedicação, paciência e profissionalismo no acompanhamento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, da Escola Politécnica da USP, pelas amostras e colaboração técnica.

À DuPont do Brasil S/A, por permitir a utilização do equipamento de análise térmica (DSC) do laboratório DuPont/SENAI.

À Direção e Coordenação da Escola SENAI Mario Amato, pela oportunidade concedida para desenvolver este trabalho, permitindo meu crescimento profissional.

Ao Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (CRN) do IPEN – CNEN/SP, pela oportunidade concedida para realizar o trabalho experimental.

Às mais que amigas, Aline, Édina, Maria Luiza e Marilene, que me ajudaram em todos os momentos.

Aos amigos do Núcleo de Plástico da Escola SENAI Mario Amato, principalmente Cássia, Darilene, Gleisa e Rosângela, pelo apoio nas análises dos polímeros.

Aos amigos do Núcleo de Química da Escola SENAI Mario Amato, em especial ao Prof. Cesta, à Flávia, Kátia e Vânia e a todos que colaboraram de muitas formas para a elaboração deste trabalho.

Às Doutoradas Marina, Ana Maria, Déborah, Maria José, Rosemeire e Vera, pelo apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do LAN, Andreza, Edson Alves, Edson Moreira, Marcelo, Marília, Regina e Ricardo, pela convivência e auxílio na parte experimental deste trabalho.

Ao meu pai, cujo exemplo de trabalhador sempre me guiou em minha vida.

À minha mãe, que me apóia e orienta, levando-me à realização de meus sonhos.

À minha avó, meu irmão, aos meus cunhados e cunhadas e a todos de minha família, pela ajuda inestimável nos momentos de necessidade.

Agradeço a Deus por ter me criado como sou e peço que, juntamente com você Vicente, a pessoa que amo e que mais me apóia, possamos educar aqueles que, com você, são o meu mundo: Gabriel e Julio.

"Mesmo as estrelas mais próximas estão a distâncias tão grandes que, para alcançá-las, é preciso vencer o tempo, além do espaço."

(SAGAN e LEONARD, 1968)

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS E TIPOS DE POLÍMEROS EM MATERIAIS PLÁSTICOS METALIZADOS

Eufemia Paez Soares

RESUMO

Nas últimas décadas houve um grande aumento na produção e consumo de materiais plásticos e hoje o descarte desses materiais constitui um problema ambiental bastante sério. Conseqüentemente, a caracterização desses materiais é de grande interesse, principalmente, para avaliar os constituintes tóxicos e os tipos de polímeros.

Apresentam-se neste trabalho os resultados da caracterização de componentes inorgânicos presentes em plásticos metalizados obtidos pelo método de análise por ativação com nêutrons (AAN) e dos polímeros constituintes identificados pelas técnicas de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As amostras analisadas foram de plásticos metalizados de embalagens de alimentos, cosméticos, peças de automóveis, brinquedos, eletrodomésticos, cartões metalizados, cartões de telefone e discos CDs. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 juntamente com padrões elementares e as atividades gama foram medidas usando um detector de Ge hiperpuro ligado a um espectrômetro de raios gama. Elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Sb e Sn e não tóxicos como Ba, Br, Ca, Co, Fe, Sc, Se e Zn foram determinados nesses materiais. Os resultados apresentaram uma ampla variabilidade e para algumas amostras nem todos os elementos foram detectados. Na análise das amostras por IR, o plástico foi isolado da parte metálica e o espectro obtido foi comparado com espectros de compostos puros. Utilizou-se também a técnica DSC para complementar a identificação dos polímeros. Os resultados das análises no IR e DSC indicaram que o polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), policarbonato, poli(metacrilato de metila) e terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno são os tipos de polímeros presentes nos plásticos metalizados.

CHARACTERIZATION OF INORGANIC COMPONENTS AND POLYMERS IN METALLIZED PLASTIC MATERIALS

Eufemia Paez Soares

ABSTRACT

In the past decades, the production and use of plastic have increased a lot and nowadays this material has been wasted, causing serious environmental problems. Consequently, the characterization of toxic inorganic constituents and types of polymers are of great interest.

This work presents results obtained in the analyses of metallized plastic materials by neutron activation analysis and results of polymers identification by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). Samples analyzed were plastic materials from food, cosmetic packagings, automobile accessories, toys, houseware, metallized cards, magnetic cards and CDs. These samples and standards of elements were irradiated under thermal neutron flux of IEA-R1 nuclear reactor and induced gamma ray activities were measured using a hyperpure Ge detector coupled to a gamma ray spectrometry. Toxic elements such as As, Cd, Cr, Ni, Sb and Sn as well as non-toxic elements as Ba, Br, Ca, Co, Fe, Sc, Se and Zn were determined and their concentrations presented large variability. Besides some elements were not detected in all samples. Results of IR and DSC tests indicated that polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate), polycarbonate, poly(methyl methacrylate), acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer are types of polymers used in metallized plastic.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Desenvolvimento de materiais plásticos.....	1
1.2 Principais aplicações e descarte de materiais plásticos.....	3
1.3 Análise elementar e caracterização de tipos de polímeros.....	5
1.4 Objetivo.....	8
2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TIPOS DE PLÁSTICOS E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PEÇAS E FILMES PLÁSTICOS METALIZADOS.....	10
2.1 Tipos de Plásticos.....	10
2.2 Processos de metalização.....	17
2.2.1 Metalização a vácuo.....	17
2.2.2 Eletrodeposição.....	18
2.2.3 Laminação.....	19
3 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA ANÁLISE ELEMENTAR E NA CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	21
3.1 Metodologia.....	21
3.1.1 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN).....	21
3.1.2 Espectrometria no infravermelho (IR).....	25
3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	28
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Aquisição de amostras de plásticos metalizados.....	30

4.2	Análise de componentes inorgânicos pelo método de ativação com nêutrons (AAN).....	32
4.2.1	Limpeza e preparação das amostras para AAN.....	32
4.2.2	Preparação de soluções padrão de elementos.....	33
4.2.3	Preparação de padrões sintéticos de elementos para irradiação.....	34
4.2.4	Irradiação das amostras e padrões no reator nuclear.....	35
4.2.5	Medida de atividades das amostras e padrões irradiados.....	35
4.2.6	Identificação de radioisótopos e cálculo de concentrações.....	36
4.2.7	Análise dos materiais referência.....	36
4.2.8	Determinação do limite de detecção dos elementos.....	37
4.3	Identificação de tipos de polímero.....	38
4.3.1	Procedimento para análise por espectrometria no infravermelho.....	38
4.3.2	Procedimento para análise por calorimetria exploratória diferencial..	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Resultados da análise por ativação com nêutrons.....	44
5.1.1	Resultados das análises de materiais referência.....	50
5.1.2	Resultados dos valores de limites de detecção.....	54
5.2	Resultados da identificação de polímeros pelos métodos de IR e DSC....	54
6	CONCLUSÕES.....	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Esquema de estrutura amorfa (a) e semicristalina (b) de polímeros .	11
Figura 2.2. Esquema da estrutura de um termorrígido.....	11
Figura 2.3. Esquema da estrutura de um elastômero.	11
Figura 3.1. Diagrama da seqüência de eventos de uma reação típica.....	22
Figura 3.2. Esquema interno de um FTIR.	27
Figura 4.1. Fotografia das amostras em escala 1:5	32
Figura 4.2 . Espectro de absorção na região do infravermelho (transmitância em função do número de onda)	39
Figura 4.3. Espectro da amostra de plástico com os de padrões obtidos na comparação com a Biblioteca Hummel Polymer and Additives (Nicolet, 1985). .	40
Figura 4.4. Espectro de absorção IR para amostra de polímero com os valores do número de ondas das bandas de absorção	41
Figura 4.5. Curva DSC para a amostra de plástico	43
Figura 5.1. Valores z para elementos no BCSS-1 – Marine Sediment.....	52
Figura 5.2. Valores z para elementos no MESS-1 – Marine Sediment.	52
Figura 5.3. valores z para elementos no Bovine Liver – NIST.....	53
Figura 5.4. Valores z para Cd nos materiais de referência de Polietileno VDA002, VDA003 e IMEP-10.	53

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1. Amostras de embalagens plásticas metalizadas de alimentos.....	30
Tabela 4.2. Amostras plásticas metalizadas de peças de automóveis, de materiais de informática e cartões.....	31
Tabela 4.3. Amostras de plástico metalizado de embalagens de cosméticos e perfumes.....	31
Tabela 4.4. Amostras de plástico metalizado de peças de eletrodomésticos e brinquedos.....	32
Tabela 4.5. Soluções padrão da Spex Certiprep utilizadas no trabalho.....	33
Tabela 4.6. Modo de preparação das soluções-padrão de Br, Cd e Zn.....	34
Tabela 4.7. Dados dos padrões sintéticos de elementos.....	34
Tabela 4.8. Radioisótopos medidos e respectivas energias de raios gama e meias vidas.....	36
Tabela 4.9. Interpretação das bandas de absorção da amostra analisada.....	42
Tabela 4.10. Dados teóricos de temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) de alguns polímeros.....	43
Tabela 5.1. Concentrações de elementos em embalagens plásticas metalizadas de alimentos.....	45
Tabela 5.2. Concentrações de elementos em embalagens plásticas metalizadas de cosméticos.....	46
Tabela 5.3. Concentrações de elementos em plásticos metalizados de brinquedos, eletrodomésticos e utensílios.....	47
Tabela 5.4. Concentrações de elementos em peças metalizadas de automóveis.....	48
Tabela 5.5. Concentrações de elementos em discos CD e em cartões plásticos metalizados de telefone e de identificação.....	49
Tabela 5.6. Dados obtidos para os materiais de referência juntamente com os valores certificados.....	51

Tabela 5.7. Valores de limites de detecção obtidos na análise de plástico metalizado.....	54
Tabela 5.8. Identificação dos polímeros nas amostras de plástico metalizado pelos métodos de IR e DSC.....	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento de materiais plásticos

Os materiais plásticos começaram a surgir na metade do século XIX, período em que foi desenvolvido o celulósido que substituiu produtos naturais como o marfim e os chifres. No período entre 1900 e 1960, com o grande progresso tecnológico no setor de plásticos, ficou evidente que muitos tipos de materiais como madeira, papel, algodão e metal, entre outros, poderiam ser substituídos por polímeros. Dentre os responsáveis pelas descobertas e pelo desenvolvimento de material plástico citamos, por sua relevância, Baekeland, que patenteou o processo de obtenção da resina fenol-formaldeído; Staudinger, laureado pelo Prêmio Nobel em 1953, que enunciou a hipótese macromolecular, a qual conduziu à descoberta da cadeia polimérica; Carothers, pela descoberta da reação de policondensação, e também Ziegler e Natta, pelo desenvolvimento de catalisadores para sintetizar poliolefinas (HAGE, 1998; REBOUL, 1998, MULDER, 1998).

Na Alemanha, a Primeira Guerra Mundial estimulou o desenvolvimento de materiais como o poli(cloreto de vinila), que foi utilizado em parte para substituir a borracha. Durante a Segunda Guerra Mundial retardou-se a introdução dos polímeros no mercado civil, porém nesse período houve a realização de pesquisas que resultaram no enorme crescimento dessa área, com o desenvolvimento de materiais como polietileno, poliéster, fibras de poliamida e borrachas sintéticas. Conseqüentemente, a partir de 1950, a produção e o consumo de plásticos aumentaram notavelmente (MULDER, 1998).

Entre as décadas de 60 e 70 foram desenvolvidos para os plásticos os aditivos utilizados como agentes plastificantes, estabilizantes, pigmentos, cargas, antiestáticos e retardantes de chama. Os aditivos são usados para aumentar a vida útil das peças desse material, modificar suas propriedades, tais como diminuir a inflamabilidade e degradação, alterar a coloração, assim como

para aumentar sua flexibilidade e resistência química (MULDER, 1998; BILLMEYER, 1984, RABELLO, 2000).

Relativamente ao uso de plásticos, é relevante salientar que nas últimas décadas o mercado desse material se desenvolveu nos mais variados campos de aplicações, tais como a construção civil, a indústria de eletro-eletrônicos, a indústria automotiva e de embalagens. O material plástico vem sendo aplicado cada vez mais nas diferentes peças de automóveis para diminuir o seu peso e, portanto, reduzir o consumo de combustível. Além disso, as peças de plástico diminuem as fontes de corrosão, reduzindo significativamente os custos de produção. A utilização de plástico na fabricação das peças facilita também as inovações de projetos (SINO, 1997a; SINO, 1998).

Na década de 90, 30 milhões de toneladas de plástico foram utilizadas para embalagens nas mais variadas formas, como sacolas, garrafas, espumas e caixas, de modo que esse material chegou a ocupar o primeiro lugar entre os maiores faturamentos de embalagens para o setor alimentício (SPIETH, 1991; SINO, 1995; MULDER, 1998). Também os filmes especiais com suas propriedades de barreira a gases, ao vapor d'água, a aromas ou à luz, estão cada vez mais presentes nos supermercados, devido às exigências do consumidor, quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos. As embalagens plásticas laminadas vêm sendo cada vez mais utilizadas, pois elas são mais flexíveis e conservam por mais tempo as propriedades de barreira (SARANTÓPOULOS e OLIVEIRA, 1993; SINO, 1997b).

Além disso, a metalização de plásticos vem sendo aplicada para aperfeiçoar o acabamento, a decoração e freqüentemente para melhorar as propriedades das peças. Entre as melhorias de propriedades estão o aumento da resistência à tração, ao choque e à flexão, do efeito estético para comercialização, da tolerância à luz e ao calor, da estabilidade aos produtos químicos e à corrosão, bem como, a diminuição da absorção de umidade.

As peças plásticas metalizadas, em geral, apresentam um custo menor que as peças de metal fundidas e proporcionam economia de peso, maior resistência à corrosão e versatilidade de projeto. Por isso, os plásticos metalizados vem sendo utilizados na confecção de brinquedos, eletrodomésticos

e em embalagens de alimentos e cosméticos, dentre outras (MARK et al., 1987; SANTINI e TEIXEIRA, 2001).

Nas últimas décadas houve um significativo aumento da produção e do consumo de materiais plásticos. Tal fato ocorreu em virtude do desenvolvimento de plásticos especiais que suportam grandes esforços e altas temperaturas, e também do uso de novos aditivos que garantem propriedades desejadas para cada tipo de peça a ser fabricada. A leveza e versatilidade de moldagem, a possibilidade de metalização, impressão e outras formas de proteção e decoração tornam o uso de materiais plásticos maior a cada dia, sobretudo nas indústrias de automóveis e de embalagens.

1.2 Principais aplicações e descarte de materiais plásticos

Em 1999 a produção de plásticos, no Brasil, atingiu cerca de 3,3 milhões de toneladas e o consumo anual per capita foi de aproximadamente 20 kg (PETER, 2000; MONCORVO, 2000).

Por outro lado, de acordo com dados do IPT/CEMPRE (2000), só na cidade de São Paulo foram coletadas, como lixo urbano, 900 toneladas de embalagens plásticas por dia. Numa caracterização físico-química dos resíduos sólidos domiciliares do município de São Paulo, realizada em maio de 1998, foi observado que 22,9% desse resíduo era de material plástico (cerca de 2000 toneladas), um aumento significativo em relação aos anos anteriores. Excluindo a fração de matéria orgânica, a fração de material plástico foi a que apresentou maior índice percentual em peso (ORTH e MOTTA, 1998).

Dessa forma, o destino final desses materiais constitui uma das grandes preocupações da sociedade atual. Os plásticos se degradam muito lentamente no meio ambiente e são bastante resistentes às radiações, ao calor, ao ar e à água. Eles representam cerca de 5 a 7% em peso e 15 a 20% em volume dos resíduos sólidos urbanos e a maior parte do resíduo plástico descartado permanece nos lixões ou vazadouros (IPT/CEMPRE, 2000).

O desenvolvimento industrial e populacional agravou esse problema, exigindo soluções para diminuir o impacto ocasionado pelo plástico ao meio

ambiente, como o planejamento de descarte deste material (WIEBECK et al., 1995; ÁVILA e CLÁUDIO, 1999).

Os materiais plásticos representam um problema ambiental quando depositados em aterros, pois eles dificultam a compactação, criam camadas impermeáveis, dificultando a degradação de outros materiais e, quando queimados indiscriminadamente, podem liberar gases tóxicos (IPT/CEMPRE, 2000). O material plástico metalizado disposto no lixão também pode sofrer lixiviação, contaminando o solo.

Uma alternativa para o destino desses materiais plásticos é a reciclagem. Os plásticos descartados podem ser reciclados pelo processo de reciclagem mecânica, produzindo novos materiais, normalmente com usos menos nobres, como na construção civil, em rodovias ou na sinalização de estradas, ou podem ser incinerados, produzindo energia, ou seja, podem passar pela reciclagem energética (ORTIZ, 1992; AGNELLI et al., 1996; GÜNTHER et al., 1999).

Os efeitos da reciclagem de materiais plásticos estão na redução do volume de lixo, economia de energia e petróleo, geração de empregos, bem como na melhoria do processo de decomposição da matéria orgânica nos aterros.

Por outro lado, o procedimento da reciclagem mecânica apresenta alguns problemas e dentre eles destaca-se a dificuldade de separar os diversos tipos de plásticos e garantir um produto reciclado com qualidades próximas ao do confeccionado com material virgem (BAUMANN, 1999; IPT/CEMPRE, 2000). Atualmente, as indústrias automobilísticas nos países em desenvolvimento, para respeitar os parâmetros das normas ISO 14000 (International Organization for Standardization) e VDA (Verband Der Automobilindustrie) - *Design for Recycling* - 231-106, estão estabelecendo como meta obrigatória a reciclagem de 70 a 80% dos componentes automotivos. Dessa forma, essas indústrias estão procurando uniformizar os materiais, utilizando aqueles com melhores propriedades e que atendam às especificações de mercado. Esses estudos de uniformização e reutilização de materiais plásticos, bem como da diminuição de substâncias nocivas ao ambiente utilizadas na fabricação das peças de plástico, deverão se estender para outros segmentos do mercado (MORAES, 2001; OKAMOTO, 1993). Atualmente, no entanto, utiliza-se uma diversidade de materiais plásticos,

misturas de plásticos e plásticos termofixos, que dificultam a reciclagem mecânica.

Por outro lado, a incineração pode ser considerada como uma solução para eliminar plásticos misturados, pois os plásticos fabricados a partir do petróleo apresentam significativo valor energético, isto é, 1 kg de plástico equivale a aproximadamente 1 L de petróleo em energia. Alguns dos problemas decorrentes da reciclagem energética são a formação de gases tóxicos, a volatilização de metais pesados e a produção de cinzas contendo elementos tóxicos, de maneira que tal prática somente deve ser efetuada sob controle. A emissão de metais pesados dos incineradores de lixo sólido representa perigo potencial ao ambiente e à saúde humana de modo que, para uma incineração segura, devem ser desenvolvidos meios para redução de poluentes gerados pelos sistemas de incineração (CHEN et al., 1998).

1.3 Análise elementar e caracterização de tipos de polímeros

O aumento na produção, consumo e descarte de materiais plásticos têm despertado muito a atenção da comunidade científica. Sendo a maior parte do material plástico descartado em lixões e passível de reciclagem, a caracterização desse material tornou-se tema constante em diversas publicações especializadas.

Vários trabalhos de pesquisa sobre caracterização de plástico têm sido desenvolvidos, como a quantificação de elementos presentes em materiais plásticos, a identificação da origem de elementos tóxicos no processo de incineração de lixos municipais, o estudo de volatilidade de metais durante a incineração de materiais plásticos e a caracterização de polímeros, dentre outros.

Dentre esses trabalhos destaca-se o de ERSNT et al. (2000), da Alemanha, que quantificaram nos lixos plásticos de aplicações eletrotécnicas os metais tóxicos Pb, Cd e Sb, utilizando os métodos de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão atômica acoplada com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Em seu trabalho, eles afirmam a importância da quantificação de metais nos plásticos para a reciclagem e posterior

fabricação de peças com propriedades específicas para aplicações eletrotécnicas.

No Brasil, MATEUS (1999) analisou materiais plásticos não metalizados em diversos tipos de embalagens e produtos, utilizando o método de análise por ativação com nêutrons (AAN), encontrando os elementos As, Cd, Cr, Sb, Se e Sn na sua composição. Em algumas amostras foram encontradas concentrações dos elementos Cd, Cr e Sb acima dos valores permitidos pela Comunidade Européia.

Em Taiwan, CHEN e YANG (1998) estudaram os fatores que afetam a volatilidade de Pb e Cd durante o processo de incineração de materiais plásticos e observaram que o aumento do tempo ou da temperatura de combustão causa um aumento na emissão desses metais.

No Japão, NAKAMURA et al. (1996), estudaram a origem e comportamento de Pb, Cd e Sb num incinerador municipal. Utilizando o método de espectrometria de absorção atômica (AAS) verificaram que na incineração do lixo, 66% do Pb, 6% do Cd e 54% do Sb ficam nas cinzas do fundo dos incineradores e o restante destes elementos nas linhas de exaustão de gases, onde parte desse material é precipitado eletrostaticamente. Foi observado, também, que a pressão de vapor desses elementos e seus compostos influenciam na volatilização no interior do incinerador. Quanto à origem desses elementos, foi verificado que uma pequena quantidade de Pb é proveniente de poli (cloreto de vinila) (PVC), tintas e recipientes coloridos e em grande parte de baterias de Pb. No caso do Cd, a maior quantidade é originária de baterias de Ni-Cd e o Sb provem de determinados tipos de produtos à prova de chama, como os plásticos.

Nos Estados Unidos, WEISEL et al. (1991) quantificaram chumbo em embalagens plásticas de pão, utilizando o método de espectrometria de absorção atômica (AAS). Essas embalagens são muitas vezes reutilizadas para armazenar outros tipos de alimentos. No caso de reuso da embalagem com produtos contendo ácidos fracos, como o do vinagre, os pesquisadores concluíram que pode haver extração de cerca de 5% do Pb presente na embalagem.

THOMPSON et al. (1995) determinaram a composição elementar das cinzas provenientes dos incineradores de Faculdades de Veterinária e de

laboratórios de diagnóstico de doenças animais, localizados em vários estados dos Estados Unidos, utilizando os métodos de espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão atômica acoplada com fonte de plasma induzido (ICP-AES) e espectrometria de fluorescência, verificaram que a queima de material plástico contribui para o aumento de Pb e Zn nas cinzas.

Dentre os trabalhos sobre a caracterização de polímeros destaca-se o de TZANLKOVA DINTCHEVA et al. (2001), da Itália, que caracterizaram os polímeros em materiais plásticos provenientes de coberturas de estufas para cultivo de plantas. Utilizaram os métodos de calorimetria exploratória diferencial (DSC), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/MS). Os resultados obtidos indicaram uma composição média de 65 a 75% de polietileno de baixa densidade (LDPE), 10 a 15% de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), 10 a 12% de etileno-acetato vinila (EVA), 500 ppm de aditivos e 2500 ppm de estabilizadores de raios ultravioleta.

Na Grécia, RIGANAKOS et al. (1999) estudaram os compostos voláteis produzidos durante a irradiação com feixe de elétrons em materiais de embalagens flexíveis, com monocamada de polietileno de baixa densidade (LDPE) e etileno-acetato de vinila (EVA) e multicamada poli(tereftalato de etileno)/ polietileno / copolímero de etileno-álcool vinílico / polietileno (PE/PE/EVOH/PE). A identificação dos compostos foi feita por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa (CG/MS). Para verificar mudanças na estrutura dos polímeros utilizaram a espectrometria no infravermelho (IR). Concluíram que não há mudanças significativas em amostras irradiadas com doses até 20 kGy. Para doses acima de 100 kGy foram observadas algumas mudanças no espectro do LDPE, mas não nos demais polímeros.

No Brasil, TAKAHASHI et al. (2001) caracterizaram poliuretanos (PU) baseados na resina polibutadiênica hidroxilada (PBLH) e em isofonona diisocianato (IPDI), utilizando diferentes técnicas de preparação de amostra para análise por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As técnicas utilizadas consistiram de análise direta do filme, pastilha de brometo de potássio, refletância total atenuada (ATR), refletância difusa, microscopia e fotoacústica. Foi verificado que as técnicas de pastilha, ATR, microscopia e

fotoacústica permitem caracterizar esse material como PU à base de resina PBLH. Na técnica de análise direta do filme, a amostra somente foi caracterizada como PU, e na técnica de refletância difusa, apenas os grupos NH e C=O foram identificados.

Relativamente às análises de elementos e de identificação de tipos de polímeros em plásticos metalizados, é relevante observar que trabalhos publicados sobre o assunto são praticamente inexistentes.

1.4 Objetivo

O objetivo do presente trabalho foi quantificar os elementos presentes em plásticos metalizados e caracterizar os tipos de polímeros. A determinação de elementos nesse tipo de material é de grande interesse para o estabelecimento de processos de incineração do plástico metalizado e tratamento das suas cinzas e materiais voláteis produzidos. A falta de identificação do polímero nas peças e embalagens produzidas dificulta a seleção desses materiais para a reciclagem. Dessa forma, a caracterização dos polímeros é importante para viabilizar a sua reciclagem (WIEBECK et al., 1995; ROLIM, 2001).

Também, essas determinações podem nos fornecer valiosas informações para a aplicação de um processo apropriado para a incineração dos plásticos metalizados sem provocar danos ao ambiente.

As amostras analisadas neste trabalho foram de plásticos metalizados de embalagens de alimentos, cosméticos, peças de automóveis, brinquedos, utensílios domésticos, eletrodomésticos, cartões metalizados, cartões de telefone e discos CDs.

Os elementos foram determinados pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons (AAN). Esse método apresenta vantagens, como apresentar baixo efeito da matriz, uma vez que os componentes principais dos materiais plásticos são carbono e hidrogênio, que não se ativam com a irradiação com nêutrons; as interferências são mínimas; permite análises multielementares e o método requer pouca preparação ou manuseio da amostra, não requerendo praticamente nenhum tratamento químico. (IAEA, 1990; GREENBERG, 1994).

A caracterização dos polímeros foi feita por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A espectrometria de FTIR é um método rápido e sensível muito utilizado para o estudo qualitativo de polímeros. O método não é sensível para impurezas abaixo de 1%. Amostras impuras ou contendo vários tipos de polímeros devem, de preferência, ser purificadas ou separadas nos seus diversos componentes para serem analisadas (KOENIG, 1992; SMITH, 1979).

A caracterização de polímeros, também, pode ser feita por meio da avaliação das alterações que ocorrem nos materiais quando estes são submetidos a variações de temperatura. Dentre esses métodos de análise térmica, destaca-se o de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As temperaturas de transição vítrea, T_g e temperatura de fusão cristalina, T_m obtidas neste método, são propriedades térmicas que ajudam a caracterizar um polímero. Este método tem a vantagem de ser rápido e de baixo custo (MACHADO, 1999; MANO, 2000).

No Capítulo 3 são apresentados os princípios dos métodos utilizados neste trabalho.

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE TIPOS DE PLÁSTICOS E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PEÇAS E FILMES PLÁSTICOS METALIZADOS

Neste Capítulo serão abordados os tipos de plásticos, suas características, assim como os principais processos utilizados na metalização de materiais plásticos.

Os polímeros, de acordo com a Norma D883 da American Society for Testing and Materials (ASTM D-883, 1999), são substâncias constituídas de moléculas orgânicas caracterizadas pela repetição de um ou mais tipos de unidades monoméricas.

Denominam-se plásticos os materiais que contêm como ingrediente essencial uma ou mais substâncias orgânicas poliméricas de alto peso molecular, com forma sólida em sua fase final, podendo em algumas etapas de seu processamento em artigos ser transformados na forma fluida (ASTM, D-883, 1999).

2.1 Tipos de Plásticos

Os plásticos podem ser classificados em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Termoplásticos são plásticos com cadeias lineares ou ramificadas, que podem sofrer repetidamente fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. No aquecimento os termoplásticos sofrem fusão e as suas cadeias macromoleculares apresentam-se enroladas. No resfriamento do plástico, essas cadeias podem formar regiões ordenadas, cristalinas. Com base nesse comportamento, plásticos que não apresentam regiões ordenadas são denominados de amorfos e aqueles com esta propriedade são denominados de semicristalinos ou cristalinos, conforme o grau de ordenação das moléculas. O aumento da porção cristalina torna o plástico menos transparente (MANO, 2000; HELLERICH et al., 1992). Na Figura 2.1 está o esquema da estrutura amorfa e semicristalina de polímeros. Nesta representação pode-se verificar que na forma

amorfa (a), o polímero não apresenta orientação de suas cadeias macromoleculares e na forma semicristalina (b) ocorre ordenação das moléculas em algumas regiões.



Figura 2.1. Esquema de estrutura amorfa (a) e semicristalina (b) de polímeros

Os termorrígidos são plásticos que após a cura pelo calor ou outro meio tornam-se infusíveis e insolúveis por assumirem uma estrutura molecular tridimensional, reticulada com malha espessa. Na Figura 2.2 está o esquema da estrutura de um polímero, com cadeias contendo muitos pontos de reticulação, correspondendo a uma estrutura molecular de um polímero termorrígido.

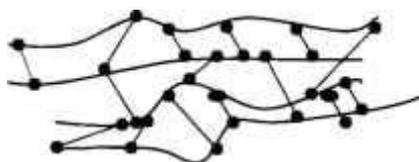


Figura 2.2. Esquema da estrutura de um termorrígido

Elastômeros são materiais macromoleculares que à temperatura ambiente, depois de serem submetidos a uma deformação por tensão fraca e liberação da tensão, retornam rapidamente para sua dimensão e formato original. Apresentam, geralmente, moléculas reticulares de malha pouco espessa. Na Figura 2.3 observa-se o esquema da estrutura de um elastômero onde ocorre um menor número de reticulações

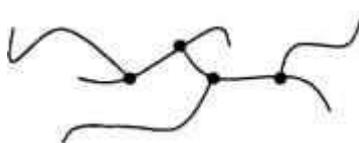


Figura 2.3. Esquema da estrutura de um elastômero.

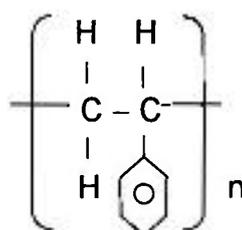
A transformação dos plásticos nas suas diversas formas pode ser feita por meio de diferentes processos, dependendo da peça que se deseja obter. Entre os processos mais importantes destacam-se extrusão, coextrusão, extrusão-soprado, calandrado, processos que são utilizados para a fabricação de placas, filmes simples e multicamadas, perfis maciços e ocos e materiais em blocos. Têm-se, ainda, os processos de injeção, molde por sopro, injeção-presagem e termoconformagem para a fabricação de peças moldadas (GNAUCK e FRÜNDDT, 1992).

As peças de plásticos podem, ainda, ser submetidas a tratamentos de superfície, com o intuito de melhorar as propriedades e embelezar as peças. Dentre esses tratamentos está a metalização. As peças plásticas podem ser metalizadas por diferentes processos, como a eletrodeposição e a metalização a vácuo e os filmes podem ser produzidos pelo processo de metalização a vácuo, ou ainda por laminação (SINO, 1995; SINO, 1997b).

As características principais de plásticos utilizados nos processos de metalização são apresentadas a seguir (MANO, 2000; STOECKHERT et al., 1977; MARK et al., 1987; HELLERICH et al., 1992; GNAUCK e FRÜNDDT, 1992).

◆ Poliestireno – PS

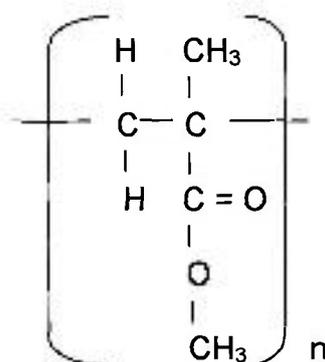
É empregado em todos os campos de aplicação, tais como brinquedos, cosméticos, recipientes, entre outros. É um plástico de baixo custo, transparente, duro e quebradiço, muito sensível ao impacto. Esse tipo de plástico pode ser metalizado a vácuo, porém exige o uso de modificadores de superfície. Tem estrutura amorfa e apresenta a seguinte unidade repetitiva:



◆ Poli (metacrilato de metila) – PMMA

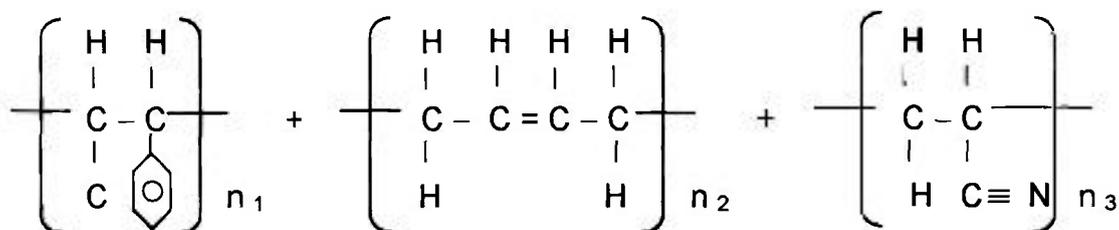
Este tipo de plástico é utilizado em lentes, difusor de luz, brinquedos, maçanetas e bijuterias, entre outras aplicações. Apresenta alta transparência, com brilho superficial elevado, resistência ao amarelamento e ao impacto.

Possui estrutura amorfa e apresenta a seguinte unidade repetitiva:



◆ Terpolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno – ABS

O ABS é utilizado em brinquedos, artigos esportivos e indústrias automotivas, entre outras. Apresenta bom comportamento na metalização a vácuo e eletrodeposição e propriedades químicas, mecânicas e elétricas balanceadas. Portanto, esse tipo de plástico apresenta alta resistência ao impacto e à distorção pelo calor e boas características de moldagem, além de exibir uma estrutura amorfa. É opaco, em geral de coloração branco amarelada, devido à presença do elastômero butadieno. Apresenta as seguintes unidades repetitivas:



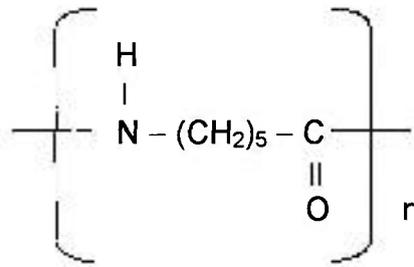
Estireno

Butadieno

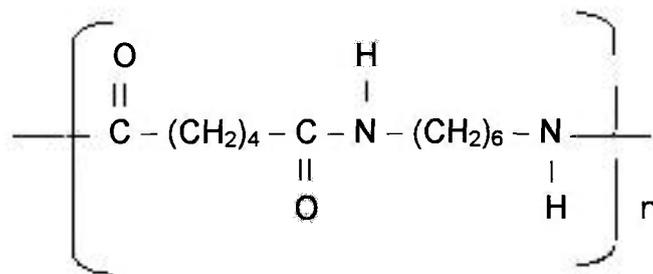
Acrilonitrila

◆ Poliamida – PA

A PA é um dos três mais importantes polímeros de engenharia. Entretanto, ela apresenta considerável emissão de gases durante a metalização a vácuo e por esta razão são utilizadas em quantidades relativamente pequenas para esse fim. A massa fundida de PA flui com facilidade, permitindo a fabricação de peças complexas. Este polímero apresenta estrutura semicristalina, boa resistência mecânica, tenacidade e alta resistência ao impacto. As poliamidas são classificadas de acordo com sua estrutura e monômero ou monômeros de origem, como de PA 6, PA 6,6 e PA 11, entre outras. As unidades repetitivas da PA 6 e PA 6,6 são, respectivamente:



Poliamida 6 (PA 6)

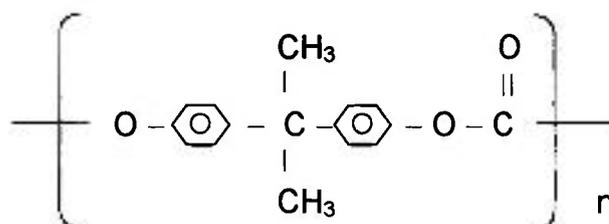


Poliamida 6,6 (PA 6,6)

◆ Policarbonato – PC

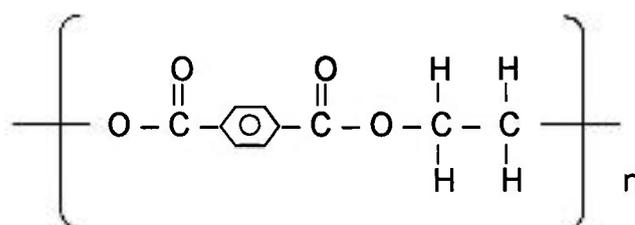
É um plástico de engenharia muito importante e com grande campo de aplicação na metalização a vácuo, especialmente em peças de automóveis, discos compactos (CD), artigos esportivos e artigos domésticos entre outros.

Apresenta alta rigidez, resistência ao impacto, transparência, resistência ao calor, boa estabilidade dimensional e resistência à chama. Sua estrutura amorfa apresenta a seguinte unidade repetitiva:



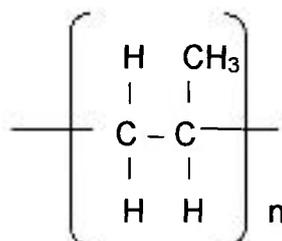
◆ Poli (tereftalato de etileno) – PET

O PET possui alta resistência mecânica, térmica e química, podendo apresentar-se no estado amorfo, semicristalino ou altamente cristalino. Trata-se de material utilizado como suporte de filme metálico para estampagem em plásticos de embalagens de alimentos e cosméticos, frascos de bebidas gaseificadas, produtos da indústria automobilística e outros. Sua unidade repetitiva é a seguinte:



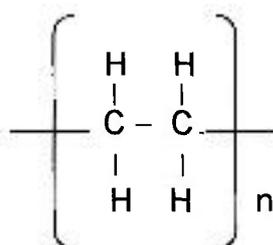
◆ Polipropileno – PP

Este tipo de plástico é utilizado em embalagens, carcaças de eletrodomésticos, recipientes, fitas para lacre de embalagens e brinquedos entre outros produtos. Para metalização do PP é necessária uma impressão especial na peça antes da aplicação de um verniz de base, seguido de uma camada metálica e posterior aplicação de verniz para acabamento. Trata-se de um material flexível, de baixa densidade, alta resistência química a solventes, baixo custo e que possui estrutura semicristalina. Sua unidade repetitiva é a seguinte:



◆ Polietileno – PE

O PE é utilizado em utensílios domésticos, brinquedos, recipientes, tubos, partes de automóveis e embalagens, entre outros produtos. Devido à sua estrutura apolar, não é possível obter coberturas de verniz ou metálicas com boa aderência. Para facilitar a aderência utilizam-se métodos como o de aquecimento da superfície para oxidação, bombardeamento com elétrons e outros. Apresenta alta resistência química a solventes, tem baixo custo e sua estrutura é semicristalina, com diferentes graus de cristalinidade. Sua coloração natural é branca leitosa, opaca. O PE possui cadeias que podem ser lineares ou ramificadas, o que influencia na sua densidade. Quanto mais ramificada for a cadeia, mais “embaraçada” é a estrutura e menor sua cristalinidade, de modo que a distância entre as cadeias poliméricas é maior. Portanto, esse tipo de PE apresenta densidade menor e é denominado PE de baixa densidade (LDPE- Low Density Polyethylene). Por outro lado, PE com poucas ramificações implica em maior cristalinidade e maior densidade, devido à aproximação entre as cadeias poliméricas. Esse tipo de PE é denominado de alta densidade (HDPE - High Density Polyethylene). O PE possui a seguinte unidade repetitiva:



2.2 Processos de metalização

A metalização de plásticos consiste no recobrimento da superfície do plástico com uma película de metal. Esse recobrimento pode ser feito por processos tais como a metalização a vácuo e a eletrodeposição. O processo de laminação é, também, considerado como uma forma de agregar uma película metálica aos filmes de plástico.

2.2.1 Metalização a vácuo

A metalização de plásticos a vácuo oferece vantagens no recobrimento de peças com camadas muito finas de metais ou de óxidos metálicos. Além disso, a metalização a vácuo pode ser aplicada em peças com formatos diversos e se trata de um processo rentável para produção em larga escala (STOECKHERT et al., 1977; MARK et al., 1987).

Tal processo se inicia com um tratamento prévio da peça numa câmara de vácuo, na qual é aplicada uma tensão à peça, com o intuito de limpá-la e produzir uma melhora na aderência.

A vaporização do elemento a ser utilizado na metalização é feita sob vácuo. O material é aquecido e os átomos do vapor se condensam sobre as peças a serem recobertas. As peças de plásticos são mantidas sob temperatura relativamente baixa durante a vaporização, não havendo possibilidade de sua deformação (STOECKHERT et al., 1977).

O metal mais comumente utilizado na metalização é o alumínio, com sua pureza variando de 99,6 a 99,99 %, com o qual pode se obter camadas metálicas duradouras, de alta refletância, com brilho prateado, que em combinação com laca amarela pode fornecer brilho dourado. Outros metais apropriados para a sua vaporização são ouro, cobre e cromo. Entre os óxidos há o monóxido de silício (MARK et al., 1987).

Vários tipos de plásticos podem ser metalizados por esse processo, tais como poliestireno, poli(metacrilato de metila), terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, policarbonato e polietileno.

2.2.2 Eletrodeposição

Para galvanizar uma peça de plástico é necessário criar um contato elétrico da peça com o banho galvânico, o que é feito aplicando uma superfície metálica por meio de imersão em soluções contendo sais metálicos. A eletrodeposição em materiais não condutores teve início no século XIX. O material não condutor era escovado com grafite finíssimo, precipitava-se uma película de cobre por redução e por fim uma camada metálica galvânica. Neste processo havia o inconveniente da instabilidade das soluções de cobre utilizadas para o recobrimento e para minimizar o problema, foram desenvolvidos processos de eletrodeposição, onde as soluções de metal e a solução redutora são adicionadas ao mesmo tempo sobre o material (STOECKHERT et al., 1977).

Esse processo de metalização por eletrodeposição tem sido muito utilizado para o plástico ABS (acrilonitrila – butadieno - estireno), porém pode ser também utilizado para outros tipos de plásticos, tais como polipropileno e polímeros fluorados.

O processo de eletrodeposição é utilizado na indústria automotiva (na metalização de manivelas, maçanetas, ornamentos e emblemas), na manufatura de eletrodomésticos (carcaça de liquidificador, botões de rádio e televisão, carcaça de enceradeiras), ferragens (porta-toalha, ferragem de porta), metalização de cartões e outras aplicações.

As etapas de metalização consistem em limpeza da peça, condicionamento, neutralização, ativação, aceleração e metalização propriamente dita. A peça é inicialmente limpa com soluções alcalinas, para retirada de desmoldantes, poeira e outros tipos de sujeira, e posteriormente é lavada com água fria, neutralizada com soluções ácidas e novamente com água fria.

A superfície da peça é condicionada por meio de imersão em solução sulfocrômica, que promove a microcauterização da peça, proporcionando uma maior molhabilidade. A peça é, então, mergulhada em uma solução de cloreto de estanho, cuja finalidade é criar núcleos de metal na peça, por meio de redução dos metais. Em seguida, a peça é mergulhada em uma solução de cloreto ou sulfato de paládio, onde os íons paládio se reduzem a paládio metálico, e esses germens de paládio se distribuem pela superfície da peça. Essa etapa dura cerca de um minuto.

Promove-se, então, uma pré-galvanização não-eletrolítica da peça pela sua imersão em banhos contendo soluções de cobre ou níquel. A peça revestida de cobre ou níquel é condutora, por isso pode-se utilizar métodos de galvanização convencional para acelerar a formação de películas metálicas. Estão em desenvolvimento processos de metalização direta, isto é, sem a necessidade da camada inicial de metal na peça, oferecendo, dessa forma, a vantagem de um processo mais rápido e com economia de água e energia (HEMPELMANN, 1998).

No processo de galvanização convencional, após a metalização inicial ou na forma direta, em geral, aplica-se uma primeira camada de cobre brilhante, seguida de níquel, e posteriormente cromo. Outras combinações de revestimento são possíveis, dependendo da finalidade da peça e segundo as exigências no tocante à corrosão (STOECKHERT et al., 1977; HEMPELMANN, 1998; SANTINI e TEIXEIRA, 2001).

Na metalização, a preservação do ambiente tem sido também uma preocupação nos últimos anos, conforme ressaltado no trabalho de SANTINI e TEIXEIRA (2001), que estudaram a substituição de solução sulfocrômica por outras soluções oxidantes menos agressivas ao ambiente.

Na Alemanha, GERLING (1994), comparou métodos de pós-tratamento para plásticos metalizados e salientou que num futuro próximo a recuperação de plásticos metalizados poderá tornar-se um critério muito importante para a seleção desses métodos de tratamento.

2.2.3 Laminação

Nos processos de laminação, dois ou mais materiais plásticos são cobertos ou impregnados com resina e pressionados juntos até cura, formando uma estrutura única reforçada. O processo pode ser por batelada ou contínuo, sob alta ou baixa pressão de moldagem (BILLMEYER, 1984). Esse processo é muito utilizado na indústria de embalagens e de circuitos elétricos (MARK et al., 1987; SINO, 1995; SINO, 1997b),.

Na indústria, os laminados são utilizados por causa de suas propriedades elétricas, resistência ao impacto, alta resistência química e às intempéries (MARK et al., 1987).

Relativamente aos metais utilizados nos processos de metalização apresentados neste Capítulo (eletrodeposição, metalização a vácuo e laminação), convém salientar que os metais alumínio, paládio, cobre, níquel, estanho, chumbo, prata e ouro são os mais comumente utilizados.

3 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA ANÁLISE ELEMENTAR E NA CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

3.1 Metodologia

Na análise elementar das amostras de plástico metalizado foi utilizado o método de análise por ativação com nêutrons (AAN), e na caracterização de seus polímeros os métodos de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.1.1 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

Esse método se baseia na medida de radioatividade que é induzida aos elementos da amostra por meio da irradiação com nêutrons (SKOOG, 1985). A seqüência de eventos que ocorrem durante uma reação nuclear típica utilizada em análise por ativação com nêutrons (AAN) inicia-se quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão não-elástica e forma-se um núcleo composto num estado excitado. A energia de excitação do núcleo composto é devido à energia de ligação do nêutron com o núcleo. O núcleo composto, quase que instantaneamente, sofre relaxamento para uma configuração mais estável por meio da emissão de raios-gama “pronto” (prompt) característicos. Em muitos casos, essa nova configuração produz um núcleo radioativo que também sofre relaxamento por emissão de um ou mais raios-gama de decaimento, mas a uma velocidade mais lenta, de acordo com o tempo de meia-vida do núcleo radioativo. Esta seqüência de eventos é ilustrada na Figura 3.1 (IAEA, 1990, GLASCOCK, 2002).

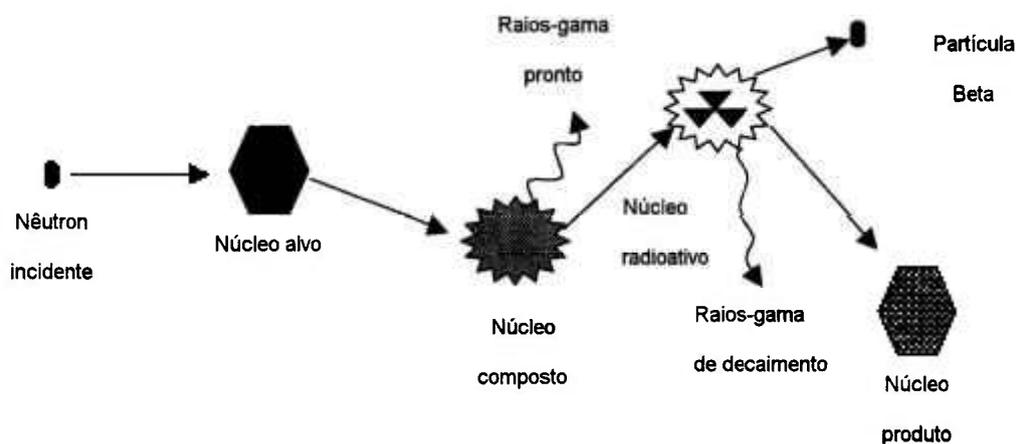


Figura 3.1. Diagrama da seqüência de eventos de uma reação típica (n,γ). (Fonte: GLASCOCK, 2002).

Como exemplo de uma reação nuclear pode-se ter:



genericamente,



A medida da radiação emitida pelo ${}^{Z+1}\text{X}$ permite a análise qualitativa e quantitativa do elemento. A atividade induzida em taxas de contagens a um elemento após certo tempo de irradiação pode ser dada por (DE SOETE et al., 1972):

$$A = z \phi \sigma N m f \left[1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}} \right] / M \quad (3.4)$$

Onde: A = atividade em taxa de contagens do radioisótopo medido;

z = coeficiente de detecção ou eficiência do detector;

ϕ = fluxo de nêutrons, $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

σ = secção de choque em cm^2

N = número de Avogadro

m = massa do elemento

f = abundância isotópica do nuclídeo alvo

M = massa atômica do elemento

t_i = tempo de irradiação

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado

A massa m da relação (3.4) pode ser obtida desde que todos os seus parâmetros (ϕ , σ , f , entre outros) sejam conhecidos. Em tal caso, pode-se aplicar o método denominado análise por ativação com nêutrons absoluto. Para evitar o uso desses parâmetros, que nem sempre são disponíveis com exatidão, pode-se utilizar o método de AAN comparativa, onde as amostras são irradiadas simultaneamente com os padrões e, após a irradiação, são medidos na mesma geometria de contagem.

Escrevendo a relação (3.4) para um mesmo elemento da amostra e do padrão que foram irradiados e medidos na mesma geometria, podem-se obter as seguintes relações, para as taxas de contagens no tempo de decaimento $t_d = 0$.

$$A_a^0 = z \phi \sigma N m_a f \left[1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}} \right] / M \quad (3.5)$$

$$A_p^0 = z \phi \sigma N m_p f \left[1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}} \right] / M \quad (3.6)$$

Onde os índices a e p se referem à amostra e ao padrão, respectivamente. Dividindo-se a relação (3.5) por (3.6), e para o tempo de decaimento $t_d = 0$, tem-se:

$$A_a^0 / A_p^0 = m_a / m_p \quad (3.7)$$

Nesta relação (3.7) A_a^0 e A_p^0 são os valores das taxas de contagens da amostra e padrão medidos para um mesmo tempo de decaimento $t_d = 0$. Sendo, na prática, a amostra e padrão medidos para diferentes tempos de decaimento, t_{da} e t_{dp} , respectivamente, aplica-se a relação da lei de decaimento radioativo (FRIEDLANDER et al., 1964) para a correção do tempo de decaimento.

Pela lei de decaimento radioativo tem-se (FRIEDLANDER et al., 1964):

$$A = A_0 e^{-0,693t_d/t_{1/2}} \quad (3.8)$$

Onde A_0 é a taxa de contagens para $t_d = 0$

Levando-se em consideração a relação (3.8), e em termos de concentração a equação (3.7) pode ser expressa como:

$$C_a = m_p A_a e^{0,693 (t_{da} - t_{dp})/t_{1/2}} / A_p M_a \quad (3.9)$$

Onde: M_a = massa total de amostra;

m_p – massa do elemento no padrão;

C_a = concentração do elemento na amostra ($C_a = m_a/M_a$);

t_d = tempo de decaimento;

A_a e A_p são, respectivamente, as taxas de contagens da amostra e padrão.

Aproximadamente 70% dos elementos apresentam propriedades adequadas para serem analisados pelo método de ativação com nêutrons (GLASCOCK, 2002).

Algumas das vantagens do método AAN para análise de plásticos são (IAEA, 1990; GREENBERG et al., 1994):

- ◆ Não há efeito de matriz e as interferências são mínimas.
- ◆ As análises são multielementares.
- ◆ O método requer pouca preparação ou manuseio da amostra, ou seja, não requer nenhum tratamento químico. Isso evita o problema de perdas de elementos de interesse ou de contaminação da amostra.

3.1.2 Espectrometria no infravermelho (IR)

O método de espectrometria no infravermelho (IR) se baseia na medida da radiação eletromagnética absorvida por moléculas quando a radiação eletromagnética passa através do material, sendo os resultados expressos na forma de um gráfico denominado espectro de absorção no infravermelho.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético compreende o intervalo de ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de 0,78 a 1000 μm . Essa região é dividida em infravermelho próximo (0,78 a 2,5 μm), médio ou fundamental (2,5 a 25 μm) e distante (25 a 1000 μm) (SILVERSTEIN et al., 1987; OLSEN, 1990). A região de maior interesse para a identificação de polímeros é a do infravermelho médio. Porém, atualmente vem aumentando o interesse nas regiões do infravermelho próximo e distante.

Uma molécula não é uma estrutura rígida, e seus átomos, a temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. Quando uma radiação da região do infravermelho passar através de um material, ela será absorvida somente se a frequência corresponder à frequência de vibração natural da molécula que o compõe, aumentando a energia vibracional da molécula (COLTHUP et al., 1990; KOENIG, 1992).

Ao passo que a frequência de absorção depende da frequência de vibração molecular, a intensidade da absorção depende de quanto da energia do fóton da radiação infravermelha pode ser transferida para a molécula e isso depende da variação do momento dipolar que ocorre como resultado da vibração molecular (COLTHUP et al., 1990; KOENIG, 1992).

Dessa forma, são dois os requisitos para a absorção da radiação eletromagnética pela matéria (OLSEN, 1990): a radiação deve ter a energia exata para satisfazer os requerimentos energéticos da matéria e deve interagir com a matéria. O primeiro requisito é satisfeito quando uma determinada frequência de radiação infravermelha corresponde exatamente a uma frequência de vibração fundamental de uma molécula. O segundo requisito é satisfeito quando ocorre variação no momento dipolar. Por isso, moléculas diatômicas homonucleares (O_2 ,

H₂, N₂, etc.), por não apresentarem variação em seu momento dipolar, não absorvem radiação na região do Infravermelho (OEA, s.d.).

Na absorção da radiação infravermelha as moléculas vibram. Dentre os principais tipos de vibrações temos as deformações axiais, onde a distância entre os dois átomos aumenta ou diminui, e as deformações angulares, onde ocorre uma variação no ângulo da ligação em relação a um átomo comum. Essas vibrações produzidas pela absorção da radiação na região do infravermelho podem ser observadas no espectro de absorção por meio das bandas de absorção (OLSEN, 1990; SILVERSTEIN et al., 1987).

O número de vibrações normais de uma molécula poliatômica formada por N átomos pode ser previsto (COLTHUP et al., 1990; OLSEN, 1990, SILVERSTEIN et al., 1987). Levando-se em conta que cada átomo tem três graus de liberdade de movimento (nas direções x, y e z), um sistema com N átomos terá, de acordo com o princípio de conservação dos graus de liberdade de movimento, 3N graus de liberdade. Desses movimentos, 3 correspondem aos movimentos de translação da molécula e 3 aos movimentos de rotação. Portanto uma molécula terá 3N-6 graus de liberdade para os movimentos de vibração dos átomos (SALA, 1995).

No caso de moléculas lineares, a rotação ao redor do eixo molecular não altera a posição dos átomos, de maneira que existem apenas dois parâmetros para descrever os possíveis movimentos de rotação da molécula. Nesse caso, temos então 3N-5 graus de liberdade de movimentos de vibração (SALA, 1995).

O número de bandas observadas no espectro pode ser menor que a teórica, ou seja, menor que o número de vibrações normais previstas, pois algumas vibrações podem ser inativas no infravermelho (momento dipolar não variável); algumas vibrações podem ocorrer na mesma frequência fundamental de outras devido à simetria da molécula (bandas degeneradas); outras podem apresentar vibrações em frequências tão próximas que no espectro de absorção podem aparecer como uma única banda, sobreposta, e algumas vibrações podem ser tão fracas que não são observadas no espectro (OLSEN, 1990, SILVERSTEIN et al., 1987).

Os equipamentos utilizados para espectrometria de absorção no infravermelho podem ser do tipo dispersivo ou do tipo de transformada de

Fourier (FTIR). O dispersivo utiliza monocromador com prismas ou redes de difração para dispersão da radiação. O FTIR utiliza interferômetro de Michelson, que é formado por um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe. A radiação que atravessa o divisor é separada. Parte é direcionada ao espelho fixo e parte ao espelho móvel, onde é refletida e passa novamente pelo divisor de feixe e é recombinada, conforme esquema da Figura 3.2. A recombinação dos feixes produz um fenômeno chamado interferência e que depende do caminho óptico percorrido pelos feixes. A interferência é registrada num gráfico da intensidade, medida pelo detector em função da diferença de caminho óptico entre os dois feixes. Tal gráfico é denominado interferograma. A obtenção do espectro de absorção é feita por meio das transformadas de Fourier. O equipamento de FTIR é mais rápido e preciso que o do tipo dispersivo. Atualmente o FTIR é o equipamento mais utilizado para a análise por espectrometria de absorção no infravermelho (SILVERSTEIN et al., 1987; KOENIG, 1992).

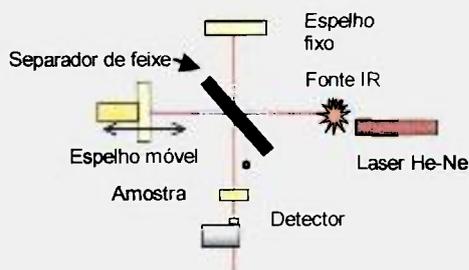


Figura 3.2. Esquema interno de um FTIR.

Existem diversas formas de analisar as amostras por esse método, dependendo do estado físico em que elas se encontram (sólido, líquido ou gasoso), o que define, também, o tipo de acessório a ser utilizado.

As amostras de filmes transparentes podem ser introduzidas diretamente no equipamento e analisadas sem preparação prévia. Algumas amostras podem ser solubilizadas e aplicadas em cristais de KBr ou NaCl (transparentes às radiações na região do infravermelho). O solvente é evaporado e o filme formado pode ser analisado diretamente.

As amostras de filmes não transparentes podem ser analisadas com o acessório de refletância total atenuada (ATR) e esse tipo de acessório permite a análise da superfície da amostra.

As amostras na forma de pó ou sólidos com superfícies irregulares podem ser analisadas por refletância difusa. Nesse acessório, a radiação infravermelha que incide na amostra é refletida para diferentes direções por causa das irregularidades da superfície da amostra. Essa radiação difusa é coletada por meio de um dispositivo e então medida pelo FTIR. A amostra para análise pode ser colocada na forma pura ou diluída na proporção de 5 a 10% em KBr (KOENIG, 1992; COLTHUP et al., 1990; SMITH, 1979).

Os materiais não passíveis de análise pelas formas já descritas podem ser analisados por pirólise. Nesses casos, promove-se uma degradação térmica controlada do material, recolhendo-se o material volátil formado na degradação sobre um cristal de KBr e posteriormente analisando-o no FTIR. Os espectros de materiais pirolisados podem apresentar bandas de monômeros, de água formada na degradação e de outros compostos formados na degradação, o que requer um cuidado especial ao analisar o espectro obtido (COLTHUP et al., 1990; SMITH, 1979).

A interpretação do espectro de absorção obtido é feita pela comparação das bandas da amostra com as bandas fundamentais dos grupos funcionais característicos, conforme COLTHUP et al. (1990), SMITH (1979) e SILVERSTEIN et al. (1987). Essa interpretação é feita de forma sistemática, objetivando a obtenção de vestígio da presença ou ausência de certos grupos funcionais. O espectro obtido, também, pode ser comparado com espectros de padrões contidos em bibliotecas de espectros, que são comercializadas (SKOOG, 1985; SMITH, 1979).

3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método térmico em que a energia necessária para estabelecer uma diferença nula de temperatura entre a amostra ensaiada e um material de referência permite a sua análise qualitativa.

No caso, as diferenças de fluxo de calor no material de referência e na amostra são medidas em função da temperatura da amostra, quando ambos são submetidos a um programa de temperatura. A técnica de DSC mede a energia necessária para manter o material de referência à mesma temperatura da amostra (BILLMEYER, 1984; SPERLING, 1992; MACHADO 1999).

Existem dois tipos de equipamentos para análise por DSC: aqueles que são controlados por fluxo de calor e os controlados por compensação de potência. Nos equipamentos controlados por fluxo de calor, os cadinhos de amostra e de referência são apoiados num disco de *constantan* (liga contendo 60 % Cu e 40% Ni) e o equipamento é dotado de um sistema que monitora a temperatura da amostra e do padrão de referência, separadamente. A amostra, ao ser aquecida, apresenta uma variação no fluxo de calor em função da mudança térmica e o padrão de referência sendo inerte, não sofre tais variações. Para compensar a diferença de temperatura entre a amostra e o padrão de referência, ocorre uma variação do fluxo de calor de maneira a mantê-las na mesma temperatura. Um termopar mede a diferença entre as temperaturas da amostra e do padrão de referência (BILLMEYER, 1984; SPERLING, 1992). Nos equipamentos controlados por compensação de potência, a amostra e o padrão de referência são aquecidos em fornos separados, de tal modo que suas temperaturas sejam mantidas iguais, por aumento ou diminuição da potência. Neste caso, mede-se a potência elétrica requerida para manter a temperatura da amostra.

Nos dois tipos de equipamentos o resultado é registrado na forma de um gráfico, denominado curva DSC ou traço DSC, onde são analisados os picos de cristalização - T_c (exotérmico) e de fusão - T_m (endotérmico) e a temperatura de transição vítrea do polímero - T_g (MACHADO, 1999).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Aquisição de amostras de plásticos metalizados

As amostras plásticas metalizadas adquiridas para estudo foram de embalagens de alimentos, cosméticos e perfumes, peças metalizadas automotivas, discos compactos CD, cartões de telefone e outros cartões metalizados, brinquedos e eletrodomésticos. No laboratório, estas amostras foram separadas em grupos de acordo com a sua utilização e codificadas para facilitar a identificação na execução da análise.

Nas Tabelas de 4.1 a 4.4 estão os dados das amostras coletadas com seus respectivos códigos, descrição da amostra, origem do produto e ano de aquisição.

Tabela 4.1. Amostras de embalagens plásticas metalizadas de alimentos.

Código da amostra	Descrição da amostra	Origem do produto	Ano de aquisição
AE1	Embalagem de alimento sucrilho de cor prateada	Nacional	1999
AE2	Embalagem de alimento embutido de cor vermelha	Nacional	1999
AE3	Embalagem de alimento salgadinho multicolorida (prateada/vermelha/azul)	Nacional	1999
AE4	Embalagem de alimento embutido de cor azul	Nacional	1999
AE5	Lacre para embalagem de batata frita	Importada	1999
AE6	Embalagem para presente	Nacional	1999
AE7	Lacre para embalagem de cor azul e prateada	Importada	1998

Tabela 4.2. Amostras plásticas metalizadas de peças de automóveis, de materiais de informática e cartões

Código da amostra	Descrição da amostra	Origem do produto	Ano de aquisição
AC1	Logotipo de carro	Nacional	1999
AC2	Parte de farol de automóvel	Nacional	1999
AC3	Enfeite de automóvel dourado (buzina)	Nacional	1999
AC4	CD de acesso a Internet cor laranja, centro amarelo	Nacional	1999
AC5	CD de acesso à Internet prateado, centro transparente	Nacional	1999
AC6	Cartão telefônico	Nacional	1998
AC7	Cartão telefônico	Nacional	1997
AC8	Cartão metalizado	Nacional	1990
AC9	Cartão de assistência médica	Nacional	1993
AC10	Calota de automóvel	Nacional	2000

Tabela 4.3. Amostras de plástico metalizado de embalagens de cosméticos e perfumes

Código da amostra	Descrição da amostra	Origem do produto	Ano de aquisição
CP1	Fundo de embalagem de batom, dourado, brilhante	Nacional	1999
CP2	Tampa de perfume trabalhada, dourada, brilhante	Nacional	1999
CP3	Tampa de perfume prateada, brilhante	Nacional	1999
CP4	Tampa de perfume prateada, brilhante	Nacional	1999
CP5	Tampa de perfume roxa, fosca	Nacional	1999
CP6	Tampa de batom metalizada dourada, fosca	Nacional	1999
CP7	Ornamento de embalagem de batom	Nacional	1999
CP8	Fundo de embalagem de batom prateado, fosco	Nacional	1999

Tabela 4.4. Amostras de plástico metalizado de peças de eletrodomésticos e brinquedos.

Código da amostra	Descrição da amostra	Origem do produto	Ano de aquisição
EB1	Componente de brinquedo dourado	Nacional	1996
EB2	Carrinho de brinquedo - metalização prateada	Nacional	1997
EB3	Caneta verde com decoração dourada	Nacional	1997
EB4	Componente de secador de cabelo – metalização prateada	Nacional	1999
EB5	Suporte dourado para espelho de bolsa	Nacional	1994

Na Figura 4.1 observam-se amostras analisadas neste trabalho.



Figura 4.1. Fotografia das amostras em escala 1:5

4.2 Análise de componentes inorgânicos pelo método de ativação com nêutrons (AAN)

4.2.1 Limpeza e preparação das amostras para AAN

Vários tipos de reagentes têm sido utilizados na limpeza de amostras de plástico para sua análise elementar (BODE, 1993; LANDERSBERGER e CHICHESTER, 1995; NOMURA et al., 2000). Dentre eles estão a água destilada/deionizada, hexano p.a. e solução de ácido nítrico diluído.

No presente trabalho, as amostras foram cortadas em fragmentos com dimensões menores que 1 cm x 1 cm, usando um par de tesouras de aço inoxidável. A seguir as amostras foram lavadas com água deionizada e, em seguida, foram esfregadas com chumaços de algodão embebidos com hexano p.a e secas a temperatura ambiente. Para análise, as amostras foram pesadas em invólucros preparados com folhas de polietileno incolor previamente lavadas com solução de HNO₃ p.a. diluído e água destilada. As amostras foram pesadas usando uma balança da marca Mettler modelo H16 com precisão de $\pm 0,00005$ g. A massa pesada para cada amostra foi de cerca de 100 mg.

4.2.2 Preparação de soluções padrão de elementos

Foi feita uma análise qualitativa das amostras de embalagens de alimentos e de peças plásticas metalizadas, com codificações AE1, AE2, AC1, AC6, AC10, EB3 e EB4, para identificar quais elementos poderiam ser analisados pelo método de análise por ativação com nêutrons. Foram utilizadas soluções padrão de As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Sc, Se e Sn adquiridas da Spex Certiprep. As concentrações dessas soluções padrão são apresentadas na Tabela 4.5. As soluções padrão de Br, Cd e Zn foram preparadas no laboratório, conforme descrito na Tabela 4.6. A partir dessas soluções prepararam-se soluções padrão mais diluídas, contendo mais de um elemento ou individuais.

Tabela 4.5. Soluções padrão da Spex Certiprep utilizadas no trabalho

Elemento (forma)	Lote nº	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
As (nitrato)	4-263AS	1005
Ba (carbonato)	5-71BA	998
Ca (carbonato)	L4-163CA	10034
Co (carbonato)	5-50CO	999
Cr(III) (nitrato)	5-32CR	998
Fe (nitrato)	J4-92FE	10034
Ni (nitrato)	4-269NI	1003
Sb (ac. Tart./HNO ₃ /H ₂ O)	5-108SB	1002
Sc (nitrato)	4-282SC	1001
Se (nitrato)	5-22SE	1000
Sn (in HCl/H ₂ O)	5-18SN	1004

Tabela 4.6. Modo de preparação das soluções-padrão de Br, Cd e Zn

Elemento	Forma do elemento utilizado e modo de preparação	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Br	KBr, pa Merck, dissolvido em água deionizada	1019,65
Cd	Cd metálico em barra da JMC*, limpo com HNO_3 diluído e dissolvido com HNO_3 , a quente.	17536
Zn	Zn metálico da JMC, limpo com HNO_3 diluído e dissolvido com HNO_3 , a frio	9888

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

4.2.3 Preparação de padrões sintéticos de elementos para irradiação

Tendo as soluções padrão descritas no item 4.2.2, para a irradiação desses padrões no reator junto com as amostras, prepararam-se padrões sintéticos simples ou multielementares em suportes de papel de filtro. Para isso, 50 ou 100 μL destas soluções foram pipetadas sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 41, de dimensões 1,2 x 2,0 cm e posteriormente foi feita a secagem dessas tiras num dessecador sob temperatura ambiente. O pipetador utilizado foi da marca Eppendorf, previamente verificado quanto à sua calibração. Esses padrões em tiras de papel de filtro foram dobrados e colocados em invólucro de polietileno, idêntico ao usado para conter as amostras. Na Tabela 4.7 estão as massas de cada um dos elementos dos padrões utilizados.

Tabela 4.7. Dados dos padrões sintéticos de elementos

Código do padrão	Elementos e massas (μg)			
B	Br = 5,098			
BNS	Ba = 49,90	Ni = 50,15	Sn = 50,20	
CAS	As = 1,508	Cr = 1,497	Sb = 0,601	Se = 8,0
FZC	Ca = 501,70	Fe = 501,70	Zn = 34,608	
SC	Cd = 3,5072	Co = 0,0999	Sc = 0,0601	

4.2.4 Irradiação das amostras e padrões no reator nuclear

Utilizaram-se dispositivos de alumínio chamados de “coelho” para irradiação no reator. Em cada dispositivo foram colocados cinco padrões de elementos (B, BNS, CAS, FZC e SC) e três amostras. As irradiações foram realizadas no reator nuclear IEA-R1 por um período de 16 horas e sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

4.2.5 Medida de atividades das amostras e padrões irradiados

Após a irradiação as amostras e os padrões foram montados em pranchetas (panelinhas) de aço inoxidável para a medida de atividades gama. A primeira medida foi efetuada após cerca de 5 dias de decaimento e a segunda contagem após aproximadamente 10 dias de decaimento e as amostras e os padrões foram medidos na mesma geometria. Cada padrão foi medido por um período de 5400 a 6000 segundos e cada amostra de 25000 a 50000 segundos dependendo da meia vida do radioisótopo e da atividade. As medidas foram realizadas no sistema Canberra, o qual utiliza detector de Ge hiperpuro (modelo GX2020), e está acoplado ao Processador integrado de sinais modelo 1510 e a placa S100, ambos da marca Canberra. A resolução do sistema (FWHM) utilizado foi de 0,80 keV para fotopico 121,97 keV de ^{57}Co e 1,80 keV para fotopico de 1331,57 keV da fonte de ^{60}Co . O sistema foi diariamente testado quanto ao seu funcionamento por meio da medida de uma fonte de $^{57}\text{Co} + ^{60}\text{Co}$.

Para a aquisição dos espectros utilizou-se o programa S100 da Canberra e para processamento dos dados de contagem o programa VERSAO2, uma nova versão do programa VISPECT2 (PICCOT, 1989). O programa VERSAO2 nos fornece as energias dos raios gama e as taxas de contagens com seus desvios padrões relativos.

4.2.6 Identificação de radioisótopos e cálculo de concentrações

A identificação dos radioisótopos foi feita pela meia vida e energia dos raios gama. Na Tabela 4.8 estão dados os radioisótopos identificados neste trabalho. As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo utilizando a relação 3.9.

Tabela 4.8. Radioisótopos medidos e respectivas energias de raios gama e meias vidas (IAEA, 1990)

Elemento	Radioisótopo Medido	E_{γ} (keV)	Tempo de meia vida
As	^{76}As	559,10	26,32 horas
Ba	^{131}Ba	373,19/496,26	11,8 dias
Br	^{82}Br	554,35/776,52	35,3 horas
Ca	^{47}Ca	1297,56	4,54 dias
Cd	^{115}Cd	336,26/527,91	53,46 dias
Co	^{60}Co	1173,24/1332,50	5,27 anos
Cr	^{51}Cr	320,08	27,70 dias
Fe	^{59}Fe	1099,25	44,5 dias
Ni	^{58}Co	810,77	70,92 dias
Sb	^{122}Sb	564,24	2,70 dias
Sc	^{46}Sc	889,28	83,90 dias
Se	^{75}Se	264,66	119,77 dias
Sn	^{113}Sn	391,69	115,09 dias
Zn	^{65}Zn	1115,55	243,9 dias

4.2.7 Análise dos materiais referência

Para avaliar a exatidão e a precisão dos resultados da AAN foram analisados os materiais certificados de referência: NIST 1577b Bovine Liver do National Institute of Standards and Technology (NIST), USA; MESS-1 Marine Sediment e BCSS-1 Marine Sediment, ambos do National Research Council, Canadá (NRC); Polietilenos VDA 002, VDA 003 e IMEP-10 do Institute for Reference Materials and Measurements, Commission of the European Communities (IRMM) e de ligas metálicas designadas de Amostra Padrão 10 e

Amostra Padrão 15 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo (NIST, 1991; NRC, 1987; IRMM, 1993; IPT, 1977; IPT, 1978).

A principal dificuldade na seleção do material de referência para uso neste trabalho foi a indisponibilidade de material de referência certificada de uma matriz de plástico para compra no mercado.

Para expressar os resultados das análises do material NIST 1577b Bovine Liver na base seca do mesmo, foi determinada previamente a sua porcentagem de perda na secagem. Para isso, cerca de 200 mg do material foram submetidos a secagem a 85 °C numa estufa por um período de 4 h, obtendo-se o valor de 4,53 % de perda em massa. Para os demais materiais de referência não foram determinadas as porcentagens de perda de massa, por se tratar de materiais pouco higroscópicos, com porcentagens de perda de massa desprezíveis. Todos os materiais certificados utilizados foram conservados em dessecadores à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

As condições experimentais utilizadas na análise dos materiais de referência foram as mesmas daquelas das análises das amostras de plástico, com exceção do tempo de irradiação, que foi de 8 h. Quanto às massas pesadas, foram cerca de 100 mg para o material certificado Bovine Liver, 50 mg para o MESS-1 e BCSS-1-Marine Sediment e para materiais de referência de polietileno VDA e 30 mg para as ligas metálicas do IPT.

4.2.8 Determinação do limite de detecção dos elementos

Os valores de limite de detecção do método para os elementos analisados foram determinados em algumas amostras.

O limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor concentração de analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob determinadas condições experimentais.

Na literatura encontram-se numerosas definições para determinação do LD. Neste trabalho foi adotado o critério de CURIE (1968).

Para avaliar o LD por esse critério, primeiramente é necessário calcular o valor da radiação de fundo (BG), o qual foi obtido diretamente de dados de

saída emitidos pelo programa VERSAO2, para o fotopico do elemento de interesse. Quando o fotopico não foi detectado pelo programa, repetiu-se a medição da amostra, sobrepondo a esta o padrão de elemento de interesse de baixa atividade. Dessa forma, identificou-se o pico e calculou-se o BG. Com o valor de BG e utilizando-se a equação 4.1 (CURIE, 1968), calculou-se o LD

$$LD = 2,71 + 4,65\sqrt{BG} \quad (4.1)$$

Utilizando-se o valor de LD obtido e considerando o tempo vivo de medição (LT), calculou-se a taxa de contagem (TC) correspondente à massa mínima detectável, conforme equação 4.2:

$$TC = \frac{LD}{LT} \quad (4.2)$$

Com o valor da taxa de contagem (TC) calculada pela equação 4.2 e utilizando-se a equação 3.9, foi calculada a concentração mínima detectável.

4.3 Identificação de tipos de polímero

4.3.1 Procedimento para análise por espectrometria no infravermelho

Inicialmente as peças foram lavadas com detergente, enxaguadas com água deionizada e secadas sob temperatura ambiente.

Para a análise da amostra de plástico metalizado por espectrometria no infravermelho foi necessário separar o polímero da parte metálica. Para isso, baseando-se nos dados de resistência química de plásticos a solventes (MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA, 1982), as amostras foram mergulhadas em soluções de ácido nítrico ou clorídrico por um tempo suficiente para eliminação do metal por dissolução, sem afetar o polímero. Em seguida estas amostras, isentas das partes metalizadas, foram lavadas em água deionizada e secas.

O estado físico de cada amostra definiu o seu modo de preparação, bem como o tipo de acessório a ser utilizado. As amostras que se apresentaram na

forma de filmes transparentes, foram analisadas diretamente no espectrofotômetro. Para o caso de outras amostras, como peças de automóveis, cartões de telefone e embalagens de cosméticos, foi realizada a dissolução em solventes orgânicos como clorofórmio, metil etil cetona ou acetato de etila. O polímero solubilizado foi depositado sobre um cristal de KBr e, após a evaporação do solvente, o filme formado, isento de solvente, foi analisado diretamente no FTIR. As amostras insolúveis nos solventes mencionados foram pirolisadas, e o vapor formado foi recolhido sobre cristal de KBr para análise.

O espectrofotômetro utilizado foi da marca FTIR Nicolet Magna IR 550 series II, com resolução de 4,0 cm, divisor de feixe de KBr, detector DTGS e 64 varreduras. O espectro foi obtido utilizando-se o programa OMNIC versão 4.1 e para obtenção das bandas de absorção utilizou-se a função "find peaks". A identificação dos polímeros foi feita por comparação dos espectros das amostras com espectros padrões contidos na Biblioteca Hummel Polymer and Additives. Para ilustrar o procedimento da identificação dos polímeros são apresentados, a seguir, os espectros de absorção nas Figuras 4.2 e 4.3. Na Figura 4.2 está o espectro de absorção na região do infravermelho de uma amostra de material plástico, onde se pode observar um conjunto de bandas de absorção da amostra na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Na Figura 4.3 está o espectro de absorção de uma amostra juntamente com os padrões mais semelhantes à amostra. A comparação dos espectros de absorção dessa Figura indica que o espectro da amostra assemelha-se ao do poli (metacrilato de metila).

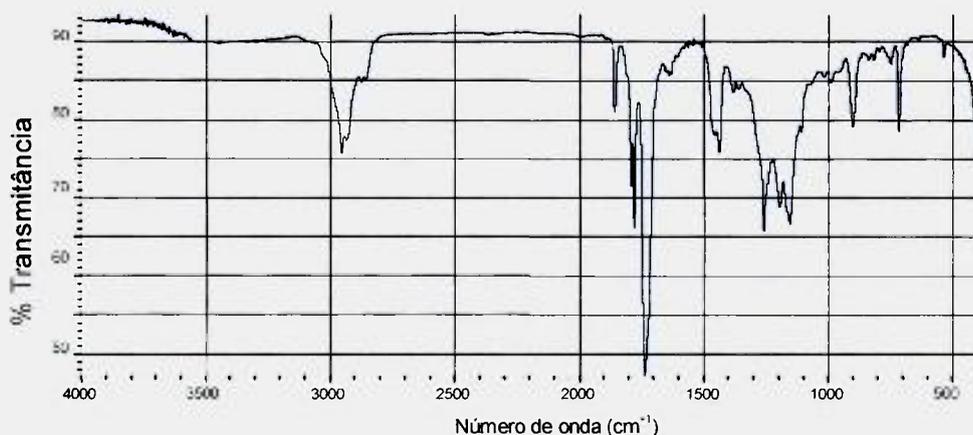


Figura 4.2 . Espectro de absorção na região do infravermelho (transmitância em função do número de onda)

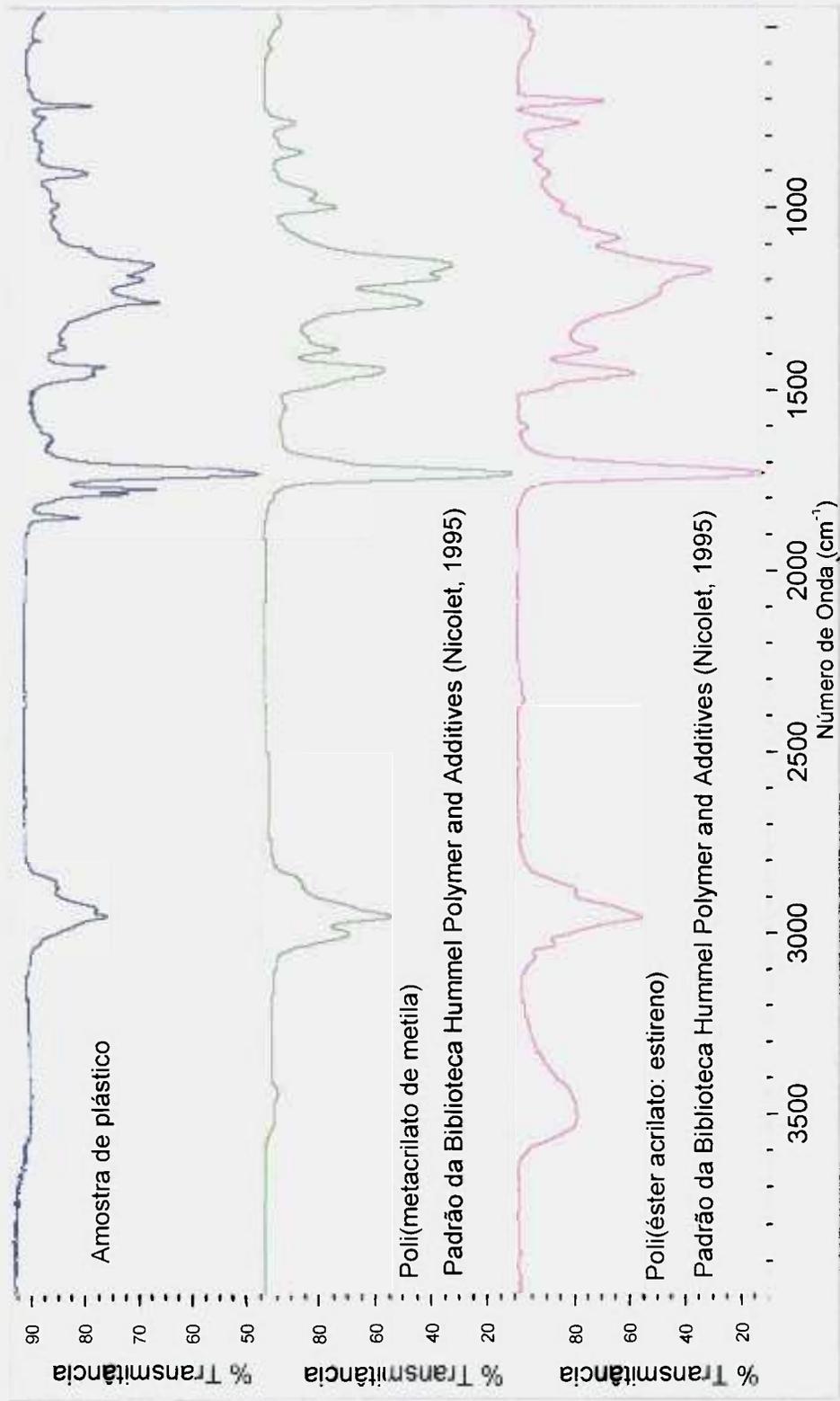


Figura 4.3. Espectro da amostra de plástico com os de padrões obtidos na comparação com a Biblioteca Hummel Polymer and Additives (Nicolet, 1985).

Após a comparação do espectro da amostra com os espectros da Biblioteca de espectros procedeu-se à obtenção dos valores de número de onda das bandas de absorção, utilizando-se a função “find peaks”, conforme mostra a Figura 4.4.

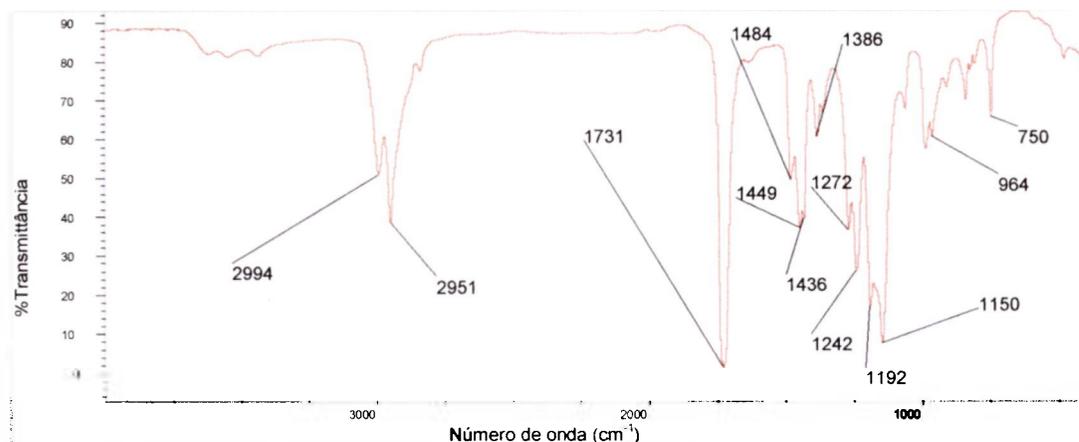


Figura 4.4. Espectro de absorção IR para amostra de polímero com os valores do número de ondas das bandas de absorção

Na Tabela 4.9 apresentam-se os resultados da interpretação das bandas de absorção do espectro da amostra de polímero em função do tipo de vibração correspondente, de acordo com COLTHUP et al. (1990); KOENIG (1992); SILVERSTEIN et al. (1987); SMITH (1979).

Na interpretação foram identificadas as bandas principais do poli(metacrilato de metila) (PMMA), cuja fórmula estrutural é:

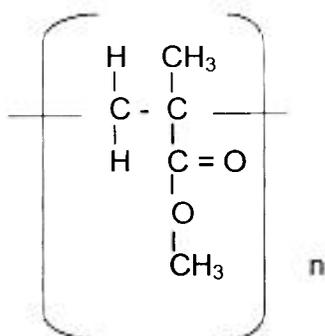


Tabela 4.9. Interpretação das bandas de absorção da amostra analisada

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Interpretação
2994	Deformação axial assimétrica CH ₃ -O
951	Deformação axial CH ₃
1731	Deformação axial C=O
1484	Deformação angular assimétrica C-H
1449	Def. angular CH ₂ , def. angular assimétrica CH ₃ -O
1436	Deformação angular simétrica CH ₃ -O
1386	Deformação angular simétrica CH ₃
1242	Deformação axial C-O
1192	Deformação axial de CC(=O)-O
1150	Deformação axial de O-C-C assimétrica
964	Giro-rocking CH ₃
750	Torção CH ₃

4.3.2 Procedimento para análise por calorimetria exploratória diferencial

Neste trabalho cada amostra de 5 mm x 5 mm (5 a 10 mg), limpa com água deionizada e hexano e seca à temperatura ambiente foi submetida à análise no analisador térmico modelo DSC 910 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para faixa temperatura de 20 a 350 °C.

Para ilustrar este procedimento de identificação do polímero por análise DSC, apresenta-se na Figura 4.5 a curva DSC de uma amostra de polímero. Na identificação os picos obtidos na curva DSC dessa amostra foram comparados com aqueles apresentados por BRANDUP, 1989.

A Fig. 4.5 mostra a curva obtida na análise DSC para a amostra de polímero. A temperatura de transição vítrea resultante ($T_g = 109^\circ \text{C}$) indica como resultado o polímero PMMA.

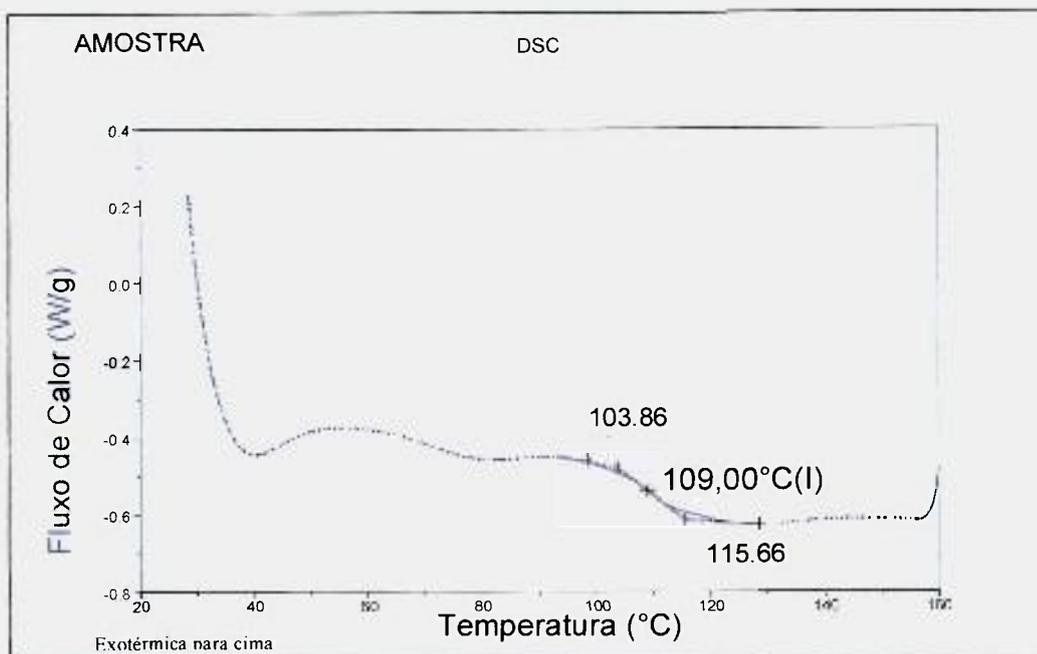


Figura 4.5. Curva DSC para a amostra de plástico

Os resultados obtidos por IR e DSC indicam que a amostra em questão é o polímero PMMA.

Na Tabela 4.10 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), em °C, para alguns polímeros padrão.

Tabela 4.10. Dados teóricos de temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) de alguns polímeros (Brandhup, 1989).

Sigla	Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
ABS	Acrinolitrila-butadieno-estireno	110-125	-
PMMA	Poli(metil metacrilato)	85-110	160
PA 6,6	Poliamida 6,6	50	255-265
PC	Policarbonato	140 - 150	-
PET	Poli(tereftalato de etileno)	73 - 80	245 - 265
LDPE	Polietileno de baixa densidade	-25	98 - 115
HDPE	Polietileno de alta densidade	60 - 80	130 - 137
PP	Polipropileno	-20	160 - 175
PS	Polestireno	74 - 109	240 - 250

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da análise por ativação com nêutrons

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os resultados das análises de embalagens plásticas metalizadas de alimentos e de cosméticos, respectivamente. Nestas análises procurou-se determinar os elementos As, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Sb, Sc, Se, Sn e Zn. Porém como pode ser verificado nestas Tabelas, para algumas amostras nem todos os elementos foram detectados, devido às suas baixas concentrações ou interferências na análise. Também se verifica que nestes resultados há uma grande variabilidade entre concentrações de um mesmo elemento para amostras distintas. Os elementos Br, Co, Cr, Sb e Zn foram encontrados em todas as amostras de embalagens analisadas. O elemento tóxico As foi encontrado em algumas amostras de embalagens, porém em teores menores que $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e o Sb em teores inferiores a $55 \mu\text{g g}^{-1}$. Os teores de Cr nestas amostras variaram de 0,080 a $163 \mu\text{g g}^{-1}$. As amostras de embalagem (CP1 e CP7) de cosméticos apresentaram as mais altas concentrações para a maioria dos elementos analisados. Por exemplo, a amostra CP1 de embalagem de batom apresentou $518 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd e $54 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr.

Tabela 5.1. Concentrações de elementos em embalagens plásticas metalizadas de alimentos

ELEMENTO	AMOSTRAS DE EMBALAGENS PLÁSTICAS METALIZADAS*						
	AE1	AE2	AE3	AE4	AE5	AE6	AE7
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND**	138 ± 6***	191 ± 4	122 ± 4	ND	ND	ND
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	35 ± 4	280 ± 5	ND	ND	ND	ND
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	552 ± 15	682 ± 8	1649 ± 68	1555 ± 68	1752 ± 14	1751 ± 20	902 ± 27
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	306 ± 77	ND	ND	ND	ND	ND
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	985 ± 142	ND	ND	ND	ND	1327 ± 233
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	14 ± 7	179 ± 5	24 ± 3	230 ± 6	3922 ± 49	85 ± 5	8080 ± 77
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,24 ± 0,03	163 ± 2	2,22 ± 0,09	0,17 ± 0,07	1,44 ± 0,04	0,42 ± 0,02	0,29 ± 0,04
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	12,1 ± 0,9	ND	25 ± 2	ND	918 ± 7	10 ± 1	12 ± 3
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	1,9 ± 0,7	ND	13 ± 1	ND	ND
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	7,2 ± 0,6	36297 ± 135	17116 ± 55	44346 ± 140	54 ± 1	34 ± 1	55029 ± 88
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	2,1 ± 0,2	129,4 ± 0,7	135,5 ± 0,7	74,2 ± 0,7	22,4 ± 0,7	ND	3,6 ± 0,3
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	38 ± 10	3591 ± 85	2188 ± 68	3158 ± 89	87 ± 28	ND	ND
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	639 ± 2	10,1 ± 0,2	23,1 ± 0,3	13,7 ± 0,2	1088 ± 5	25,6 ± 0,4	6,0 ± 0,2

*AE1 a AE4 – Embalagem propriamente dita; AE5 e AE7 – Lacre da embalagem; AE6 – Embalagem para presente **ND – Indica não determinado; *** A incerteza foi calculada usando os erros de medidas das taxas de contagens do padrão e amostra.

Tabela 5.2. Concentrações de elementos em embalagens plásticas metalizadas de cosméticos

ELEMENTO	AMOSTRA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS METALIZADAS DE COSMÉTICOS							
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	386 \pm 6	5,9 \pm 0,6	194 \pm 25	1,4 \pm 0,6	4,4 \pm 0,5	5 \pm 1	87 \pm 4	2,7 \pm 0,9
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	181 \pm 4	ND	14 \pm 1	ND	ND	ND	908 \pm 7	ND
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	431 \pm 9	359 \pm 7	120 \pm 3	95 \pm 4	315 \pm 5	630 \pm 40	3039 \pm 14	151 \pm 24
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	148 \pm 47	158 \pm 23	254 \pm 32	208 \pm 16	134 \pm 14	ND	675 \pm 80	66 \pm 17
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	518180 \pm 8220	29 \pm 9	40 \pm 17	ND	ND	ND	26430 \pm 505	ND
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	3611 \pm 50	2592 \pm 38	79 \pm 3	18 \pm 1	38 \pm 2	3278 \pm 32	8458 \pm 82	1986 \pm 26
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	54,9 \pm 0,6	0,98 \pm 0,02	0,12 \pm 0,03	0,121 \pm 0,009	2,59 \pm 0,03	5,18 \pm 0,05	0,13 \pm 0,03	0,08 \pm 0,01
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	34 \pm 2	58 \pm 2,1	7 \pm 2	6,4 \pm 0,7	19 \pm 1	20 \pm 1	20 \pm 2	23 \pm 2
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5888 \pm 52	15,0 \pm 0,5	77 \pm 2	3,8 \pm 0,3	8,0 \pm 0,2	18 \pm 1	465 \pm 6	7,6 \pm 0,9
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	114 \pm 0,8	1,4 \pm 0,2	45,5 \pm 0,5	0,45 \pm 0,09	5,0 \pm 0,1	19,8 \pm 0,2	14,9 \pm 0,4	11,7 \pm 0,3
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	33006 \pm 140	ND	2230 \pm 35	ND	ND	36 \pm 11	867 \pm 38	ND
Sn, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	ND	ND	2,3 \pm 0,4	8,2 \pm 0,9	ND	4 \pm 1
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	593 \pm 3	10,4 \pm 0,2	152 \pm 1	14,5 \pm 0,2	4 \pm 1	107,6 \pm 0,5	14,6 \pm 0,2	138,8 \pm 0,7

CP1, CP6, CP7 e CP8 – Embalagens de batom; CP2 a CP5 – Embalagens de perfume.

Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados obtidos para plásticos metalizados de brinquedos, eletrodomésticos e utensílios. O Cr foi encontrado em todas as amostras, em teores que variam de 0,02 a 9,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Cd apenas em duas amostras (EB4 e EB5), em teores que variam de 21 a 28 $\mu\text{g g}^{-1}$ e não foi encontrado em plásticos metalizados de brinquedos.

Tabela 5.3. Concentrações de elementos em plásticos metalizados de brinquedos, eletrodomésticos e utensílios

ELEMENTO	BRINQUEDOS		ELETRODOMÉSTICOS E UTENSÍLIOS		
	EB1	EB2	EB3	EB4	EB5
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	96 \pm 3	ND	23 \pm 2	17 \pm 2	811 \pm 82
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	ND	ND	13 \pm 2
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	436 \pm 47	298 \pm 4	163 \pm 11	210 \pm 15	2685 \pm 44
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	67 \pm 27	ND	1872 \pm 89	246 \pm 31	1810 \pm 102
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	ND	ND	27969 \pm 356	21291 \pm 304
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	12390 \pm 159	1715 \pm 22	579 \pm 10	45 \pm 2	4541 \pm 71
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,67 \pm 0,02	0,024 \pm 0,007	1,83 \pm 0,03	6,46 \pm 0,09	9,3 \pm 0,1
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	135 \pm 3	5 \pm 1	44 \pm 2	ND	852 \pm 8
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	ND	ND	10 \pm 1
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	35 \pm 1	4,4 \pm 0,3	19,0 \pm 0,7	48,8 \pm 0,9	3898 \pm 11
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	10,2 \pm 0,3	ND	2,3 \pm 0,2	61,3 \pm 0,5	107,5 \pm 0,8
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	ND	64 \pm 11	5673 \pm 38	1898 \pm 41
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	113,3 \pm 0,6	154,1 \pm 0,7	124,3 \pm 0,8	37,1 \pm 0,3	82,6 \pm 0,6

EB1 e EB2 – Brinquedos; EB3 – Caneta; EB4 – Secador de cabelo; EB5 – Suporte de espelho de bolsa.

Os resultados das análises de plásticos metalizados da Tabela 5.4 de peças de automóveis indicam uma ampla variabilidade nas suas concentrações, dependendo da peça analisada.

Na Tabela 5.5, observam-se os resultados obtidos para discos CD, cartões de telefone e cartões metalizados. No plástico metalizado dos discos CD foram encontrados os elementos Ba, Br, Ca, Co, Cr, Sb, Sc e Zn em concentrações relativamente baixas. Já nas análises dos cartões de telefone

(AC6 e AC7) foram detectados os elementos tóxicos como As, Cd, Ni e Sn. Os teores de Ni encontrados foram da ordem de 0,1% e os de Sn foram da ordem de 7,3%. Os cartões de identificação de plástico metalizado indicaram a presença dos elementos tóxicos As, Cd, Sb e Sn.

Tabela 5.4. Concentrações de elementos em peças metalizadas de automóveis

ELEMENTO	PEÇAS METALIZADAS DE AUTOMÓVEIS			
	AC1	AC2	AC3	AC10
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	258 ± 5	60 ± 3	ND
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	51 ± 2	$4,5 \pm 0,5$	ND
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	331 ± 2	546 ± 6	543 ± 4	14819 ± 75
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	109 ± 12	272424 ± 5285	85 ± 19	ND
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	73 ± 6	ND	64 ± 14	410 ± 77
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	3743 ± 36	156 ± 6	3064 ± 30	17 ± 2
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	$4,01 \pm 0,04$	$7,50 \pm 0,08$	$24,6 \pm 0,2$	$2,01 \pm 0,06$
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	203 ± 6	10 ± 2	90 ± 3
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	$1,8 \pm 0,3$	ND
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$5,2 \pm 0,2$	$28,6 \pm 0,8$	$49,5 \pm 0,5$	5538 ± 48
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	$150,8 \pm 0,8$	$10,7 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,4$
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	ND	414 ± 38	ND
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	$5,1 \pm 0,1$	1068 ± 4	$14,2 \pm 0,2$	$82,4 \pm 0,5$

Tabela 5.5. Concentrações de elementos em discos CD e em cartões plásticos metalizados de telefone e de identificação

ELEMENTO	DISCOS CD		CARTÕES DE TELEFONE			CARTÕES METALIZADOS		
	AC4	AC5	AC6	AC7	AC8	AC9		
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	1,3 \pm 0,5	ND	747 \pm 43	775 \pm 68	195 \pm 5	678 \pm 4		
Ba, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,3 \pm 0,6	379 \pm 3	23874 \pm 212	613 \pm 7	383 \pm 6	338 \pm 5		
Br, $\mu\text{g kg}^{-1}$	276 \pm 8	452 \pm 10	725 \pm 23	2179 \pm 43	1004 \pm 38	4381 \pm 12		
Ca, $\mu\text{g g}^{-1}$	31 \pm 12	68 \pm 15	7938 \pm 201	9430 \pm 249	18950 \pm 467	6200 \pm 234		
Cd, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	ND	ND	37236 \pm 274	760992 \pm 4083	2593 \pm 281		
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	22 \pm 1	16 \pm 1	1434 \pm 20	668 \pm 115	839 \pm 15	152 \pm 8		
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,166 \pm 0,008	0,45 \pm 0,01	8,6 \pm 0,1	7,3 \pm 0,1	0,50 \pm 0,05	0,27 \pm 0,03		
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,7 \pm 0,4	ND	9 \pm 2	11 \pm 2	21 \pm 2	10 \pm 2		
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	ND	ND	1115 \pm 6	1033 \pm 6	ND	ND		
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	155,2 \pm 0,8	3,8 \pm 0,3	430 \pm 3	457 \pm 3	21693 \pm 69	1775 \pm 19		
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,82 \pm 0,07	0,06 \pm 0,03	177 \pm 1,0	166 \pm 1	176 \pm 1	156,1 \pm 0,8		
Se, $\mu\text{g kg}^{-1}$	ND	ND	4405 \pm 87	9572 \pm 93	1369 \pm 89	6522 \pm 53		
Sn, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,9 \pm 0,5	1,0 \pm 0,5	69176 \pm 814	78626 \pm 922	2026 \pm 26	3766 \pm 65		
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,28 \pm 0,07	5,81 \pm 0,07	3,5 \pm 0,1	5,3 \pm 0,4	4,2 \pm 0,3	5,5 \pm 0,2		

5.1.1 Resultados das análises de materiais referência

As médias dos resultados obtidos nas análises dos materiais de referência NIST-1577b Bovine Liver, MESS-1 e BCSS-1 Marine Sediment, Polietilenos VDA002, VDA003 e IMEP-10 e de ligas metálicas Amostra Padrão 10 e 15 do IPT, são apresentadas na Tabela 5.6, juntamente com os valores certificados (NIST, 1991; NRC, 1987; IRMM, 1993; IPT, 1977; IPT, 1978).

Os resultados obtidos apresentam, para a maioria dos elementos, uma boa concordância com os valores certificados com porcentagens de erros relativos inferiores a 14 % e boa precisão com desvios padrões relativos variando de 0,13 a 8,9 %. Os resultados menos exatos com porcentagens de erros superiores a 14% foram obtidos para o elemento Ni no material BCSS-1 e Se no Bovine Liver, devido às baixas taxas de contagens obtidas nas medidas do ^{58}Co e ^{75}Se desses materiais.

Para analisar os resultados obtidos nos materiais de referência com relação à exatidão e precisão calculou-se, também, a diferença padronizada ou valor de z (BODE, 1996), segundo a relação 5.1:

$$z_i = \frac{C_i - C_{\text{ref},i}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{\text{ref},i}^2}} \quad (5.1)$$

sendo:

C_i = concentração do elemento i no material de referência em análise; $C_{\text{ref},i}$ = concentração de um valor certificado ou de consenso para o elemento i; σ_i = incerteza da concentração para o elemento i no material de referência; $\sigma_{\text{ref},i}$ = incerteza da concentração do valor certificado para o elemento i.

Os resultados dos valores de z obtidos para os materiais de referência encontram-se na Tabela 5.6. No caso, os valores de z foram calculados somente para elementos com valores certificados com seus respectivos desvios padrões. Os valores de z calculados a partir dos resultados obtidos variaram entre -1,69 e +1,94, isto é, $-3 < z < +3$, indicando que os dados obtidos estão dentro da faixa dos valores certificados a um nível de confiança de 99%. Nas Fig. 5.1 a 5.4

encontram-se os gráficos dos valores de z para os elementos determinados nos materiais de referência.

Tabela 5.6. Dados obtidos para os materiais de referência juntamente com os valores certificados.

Elemento	Material de referência*	Unidade	Este Trabalho $\bar{x} \pm s^{**}$	Valores dos certificados***	E_r **** %	S_r ***** %	Valor z
As	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$11,2 \pm 0,2$	$11,1 \pm 1,4$	0,9	2,0	0,07
	(2)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$11,2 \pm 0,4$	$10,6 \pm 1,2$	5,3	3,5	0,44
	(6)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$9,45 \pm 0,08$	$9,61 \pm 0,57$	1,6	0,8	-0,27
	(8)	%	$0,0037 \pm 0,0002$	0,004	—	5,4	—
Br	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$9,51 \pm 0,04$	(9,7)	—	0,4	—
	(6)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$308,4 \pm 0,5$	280 ± 24	10,2	0,2	1,18
Ca	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	5026 ± 233	5432 ± 529	7,5	4,6	-0,70
	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	105 ± 14	116 ± 4	9,5	13	-0,76
Cd	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$0,49 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,03$	1,0	14	-0,07
	(4)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$72,9 \pm 0,3$	$75,9 \pm 2,1$	4,0	0,1	-1,43
	(5)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$197,8 \pm 0,8$	$191,9 \pm 4,8$	3,1	0,4	1,22
	(6)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$108,9 \pm 1,0$	$119,72 \pm 6,29$	9,0	8,9	-1,69
Co	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$11,20 \pm 0,06$	$11,4 \pm 2,1$	1,8	5,4	-0,10
	(2)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$9,8 \pm 0,07$	$10,8 \pm 2,1$	9,4	0,7	-0,53
	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$0,297 \pm 0,003$	(0,25)	—	1,0	—
Cr	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$135,9 \pm 0,5$	123 ± 14	10,5	0,4	0,92
	(2)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$69,8 \pm 0,3$	71 ± 11	1,6	0,5	1,10
	(6)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$95,6 \pm 1,7$	$100,9 \pm 5,7$	5,2	1,8	-0,89
Fe	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	32700 ± 62	32872 ± 979	0,5	0,2	0,18
	(2)	$\mu\text{g g}^{-1}$	29126 ± 92	30494 ± 1748	4,5	0,3	-0,78
	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	181 ± 2	184 ± 15	1,4	1,1	-0,17
	(7)	%	$0,449 \pm 0,006$	0,42	—	1,3	—
	(8)	%	$0,019 \pm 0,001$	0,022	—	5,3	—
Ni	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$64,8 \pm 3,3$	$55,3 \pm 3,6$	17,2	5,1	1,94
	(7)	%	$0,175 \pm 0,003$	0,19	—	1,7	—
	(8)	%	$0,031 \pm 0,001$	0,035	—	3,2	—
Se	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$0,85 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,06$	16,3	2,5	1,87
Sb	(7)	%	$0,0957 \pm 0,0003$	0,10	—	0,3	—
	(8)	%	$0,0455 \pm 0,0002$	0,053	—	0,4	—
Sn	(7)	%	$4,21 \pm 0,06$	4,70	—	1,4	—
	(8)	%	$8,2 \pm 0,1$	9,79	—	1,2	—
Zn	(1)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$116,4 \pm 0,5$	119 ± 12	2,2	0,5	-0,21
	(2)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$179,5 \pm 0,6$	191 ± 17	6,0	0,4	-0,68
	(3)	$\mu\text{g g}^{-1}$	$125,8 \pm 0,3$	127 ± 16	0,9	0,2	-0,07
	(7)	%	$5,92 \pm 0,03$	5,51	—	0,5	—
	(8)	%	$0,1715 \pm 0,0009$	0,18	—	0,5	—

*(1) NRC - BCSS-1 Marine Sediment; (2) NRC - MESS-1 Marine Sediment; (3) NIST 1577b Bovine Liver; (4) Polietileno VDA 002 - IRMM; (5) Polietileno VDA 003 - IRMM; (6) Polietileno IMEP-10 - IRMM; (7) IPT Amostra Padrão 10; (8) IPT - Amostra Padrão 15.; **Números entre parênteses indicam valores informativos; *** E_r - Porcentagem de erro relativo; **** $\bar{x} \pm s$ - média aritmética e desvio padrão de 3 a 8 determinações; ***** S_r - desvio padrão relativo.

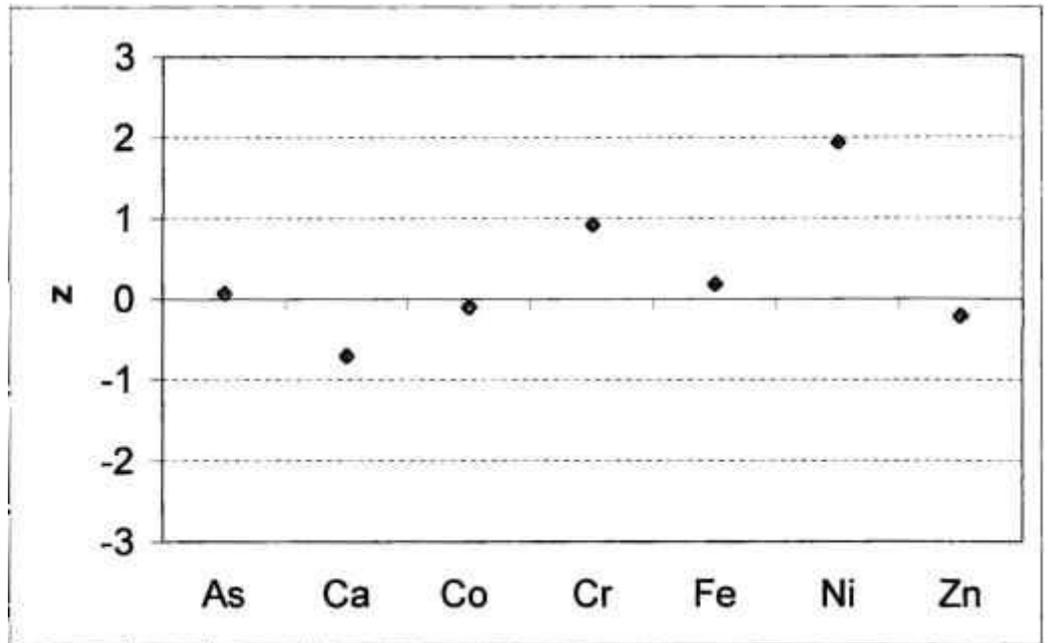


Figura 5.1. Valores z para elementos no BCSS-1 – Marine Sediment.

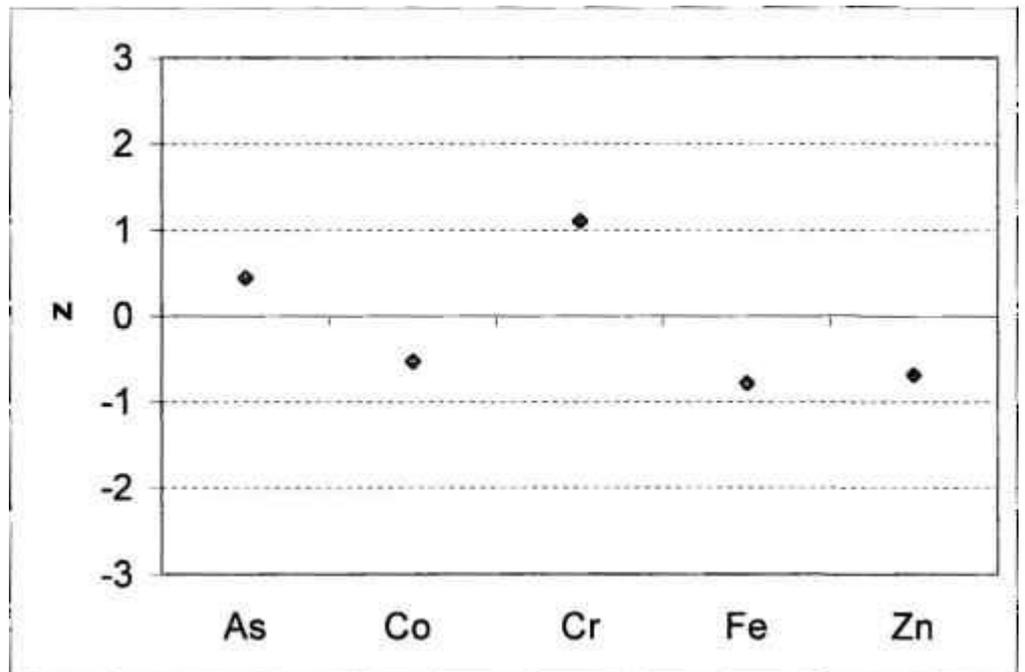


Figura 5.2. Valores z para elementos no MESS-1 – Marine Sediment.

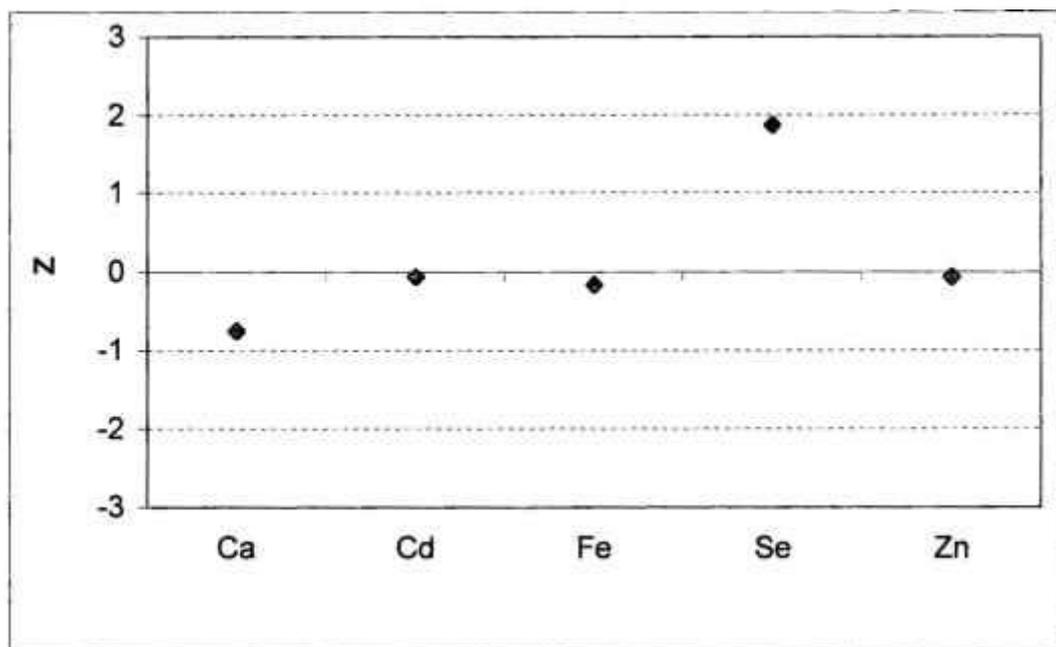


Figura 5.3. Valores z para elementos no Bovine Liver – NIST.

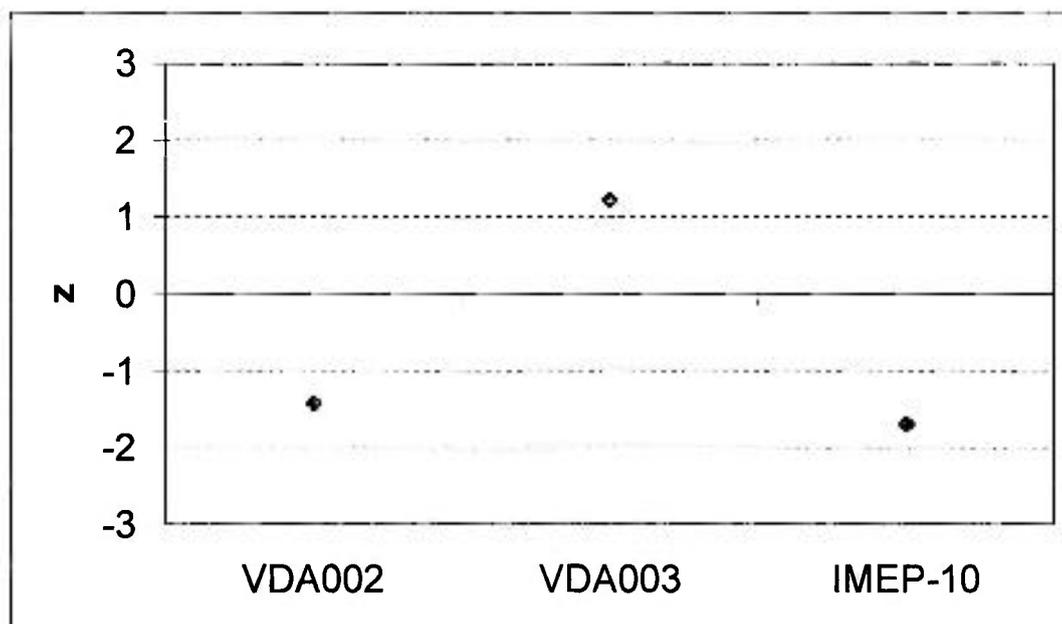


Figura 5.4. Valores z para Cd nos materiais de referência de Polietileno VDA002, VDA003 e IMEP-10.

5.1.2 Resultados dos valores de limites de detecção

Foram determinados os limites de detecção para as amostras de embalagem de alimento AE4, cartão de telefone AC7, embalagem de batom CP8 e suporte de espelho de bolsa EB5. As condições experimentais utilizadas nessas determinações foram as mesmas daquelas utilizadas na análise de plásticos. Os resultados dos limites de detecção da Tabela 5.7 indicam que estes valores dependem da amostra. As amostras AC7 e EB5 apresentaram valores de detecção mais elevados, por serem uma matriz mais complexa, com altos teores de diversos elementos como Br, Cd, Cr, Co, Ni e outros.

Tabela 5.7. Valores de limites de detecção obtidos na análise de plástico metalizado

Elemento	Energias dos raios gama, keV	Amostras			
		AE4	AC7	CP8	EB5
As $\mu\text{g kg}^{-1}$	559	13,4	422,8	3,1	529,7
Ba $\mu\text{g g}^{-1}$	373	29,3	12,9	*	6,9
Br $\mu\text{g kg}^{-1}$	776	271,2	199,5	8,3	242,2
Ca $\mu\text{g g}^{-1}$	1297		270,4	70,9	280,7
Cd $\mu\text{g kg}^{-1}$	336	423,3	790,5		792,9
Co $\mu\text{g kg}^{-1}$	1173	18,4	15,1	19,6	17,4
Cr $\mu\text{g g}^{-1}$	320	0,2	0,2	0,06	0,1
Fe $\mu\text{g g}^{-1}$	1099		7,3	8,1	10,12
Ni $\mu\text{g g}^{-1}$	810	5,2	3,5		2,7
Sb $\mu\text{g kg}^{-1}$	564	13,2	11,7	1,4	11,0
Sc $\mu\text{g kg}^{-1}$	889	1,4	1,5	1,2	1,4
Se $\mu\text{g kg}^{-1}$	264	147,4	270,2		99,9
Sn $\mu\text{g g}^{-1}$	391	44,8	18,3	3,5	
Zn $\mu\text{g g}^{-1}$	1115	0,7	0,6	0,7	0,6

*Os espaços em branco significam que limites não foram calculados.

5.2 Resultados da identificação de polímeros pelos métodos de IR e DSC

Os resultados obtidos na identificação dos polímeros por IR e DSC são apresentados na Tabela 5.8. Como se pode verificar nesta Tabela, nas embalagens de alimentos foram identificados os polietilenos de alta, média e baixa densidade, polipropileno e poli(tereftalato de etileno). Nas embalagens de

cosméticos foram caracterizados polipropileno, poliestireno e terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno. Nas amostras de peças de automóveis foram identificados poli(metacrilato de metila), terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno e policarbonato. Os discos CD são de policarbonato e os de cartão de telefone são de terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.

Tabela 5.8. Identificação dos polímeros nas amostras de plástico metalizado pelos métodos de IR e DSC

AMOSTRAS	IR -Polímeros*	DSC - Polímeros	
Embalagens plásticas metalizadas de alimentos	AE1	PP; PE	HDPE; PP
	AE2	PE; PET	LDPE, PE; PET
	AE3	PP	HDPE; PP
	AE4	PE; PET	PE; PET
	AE5	PE; PA	LDPE; PA 6
	AE6	PP	PP
	AE7	PE/PET	LDPE; PET
Embalagens plásticas metalizadas de cosméticos	CP1	ABS	ABS
	CP2	PP	PP
	CP3	PP	PP
	CP4	PP	PP
	CP5	PP	PP
	CP6	PS	PS
	CP7	ABS	ABS
	CP8	PS	PS
Peças metalizadas de automóveis	AC1	PMMA	PMMA
	AC2	PMMA	PMMA; PE
	AC3	ABS	ABS
	AC10	PC	PC
Discos CD	AC4	PC	PC
	AC5	PC	PC
Cartões de telefone	AC6	ABS	ABS
	AC7	ABS	ABS
Cartões metalizados	AC8	EVA; PVC	PVA; PVC
	AC9	EVA; PVC	EVA; PVC
Brinquedos	EB1	ABS	ABS
	EB2	PS; BR	PS
Eletrodomésticos e utensílios	EB3	PP	PP
	EB4	ABS	ABS
	EB5	PA	PA 6.6

*Polietileno de alta (HDPE), média (PE) e baixa densidade (LDPE); polipropileno (PP); poli(tereftalato de etileno) (PET); terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS); poliestireno (PS); poli(metacrilato de metila) (PMMA); policarbonato (PC), polibutadieno (BR); poli(cloreto de vinila) (PVC); poli(acetato de vinila) (PVA); poli(etileno acetato de vinila) (EVA); poliamida (PA).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises de plásticos metalizados de embalagens de cosméticos, assim como de cartões telefônicos, mostraram que esses materiais contêm elementos tóxicos como Cd, Ni e Sn e podem constituir uma possível fonte de contaminação ambiental principalmente quando da incineração desses produtos. Em algumas embalagens de alimentos foram detectados os elementos tóxicos As, Cd, Cr e Sb, indicando a importância de se fazer uma investigação sobre a migração destes elementos para o alimento.

Relativamente ao método de AAN conclui-se que foi bastante adequado na caracterização dos componentes inorgânicos em plásticos metalizados devido especialmente ao seu caráter multielementar e à possibilidade de análise de uma ampla faixa de concentrações, sem a necessidade de dissolução das amostras que, no caso de plásticos metalizados, é bastante difícil. Os limites de detecção obtidos indicaram a alta sensibilidade do método da AAN e estes valores dependem da complexidade da matriz analisada com relação à sua composição elementar. Também os resultados obtidos nos materiais de referência apresentaram uma boa precisão e exatidão para a maioria dos elementos estudados.

Com relação aos polímeros identificados pode-se concluir que o processo de metalização tem sido aplicado em uma grande variedade de plásticos, como polietilenos de alta, média e baixa densidade, polipropileno, poli(tereftalato de etileno) terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, poliestireno, poli(metacrilato de metila), policarbonato, polibutadieno, poliamida, poli(etileno acetato de vinila), poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila). Os resultados das análises por IR e DSC mostraram, também, que essas técnicas podem ser aplicadas na caracterização das matrizes poliméricas utilizadas nos materiais metalizados.

Portanto, o método de AAN, juntamente com IR e DSC poderão ser aplicados na identificação de componentes inorgânicos e de tipos de polímeros quando da seleção de plásticos metalizados para reciclagem, incineração ou para o desenvolvimento de novos procedimentos de reciclagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J.A.M.; WIEBECK, H.; GÜNTHER, W.R.; SCHWARZ, L. Reciclagem de polímeros: situação brasileira. *Polímeros*. p. 9-18, out/dez 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard terminology relating to plastics*. v.08-01, p.172-185, 1999. (ASTM D-883, 1999).

ÁVILA, F.L.; CLÁUDIO, J.L.M. Conceitos gerais e perspectivas ecológicas na reciclagem dos plásticos a partir da coleta seletiva (Resíduos sólidos urbanos da região metropolitana de Salvador). In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1999, Águas de Lindóia. *Anais...* ABPol, 1999. p. 27-31.

BAUMANN, M.H., Fatores econômicos determinam a forma de gerenciar resíduos plásticos. *Plast. Industrial*, ano I, n. 7, p.98-105, mar 1999.

BILLMEYER, F.W. *Textbook of polymer science*. 3.ed. New York: Intersc.Publ, 1984.

BRANDUP, J. *Polymer handbook*. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1989.

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.

BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, 1996. Tese (Doutorado) - Interfaculty Reactor Institute, The Netherlands.

CHEN, C.N., YANG, W.F. Metal volatility during plastic combustion. *J. Environ. Sci. Health*, part a – toxic/hazardous substances & environmental engineering, p.783-799, 1998.

CHEN, J.C., WEY, M.Y., LIN, Y.C. The adsorption of heavy metals by different sorbents under various incineration conditions. *Chemosphere*.v.37, n.13, p.2617-2625, 1998.

COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3.ed. Boston: Academic, 1990.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Perfil da recicladora de plástico. Rio de Janeiro: CEMPRE, 1994.

CURIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. ***Anal. Chem.*** v.40, n.3, p.586-593, mar 1968.

DE SOETE, D.; GILBELS, R.; HOSTE, J. ***Neutron activation analysis***. New York: Wiley-Interscience, p.140, 1972.

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

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J.M. ***Nuclear and radiochemistry***. 2.ed. London: John Wiley & Sons, p. 6, 1964.

GERLING, F., Metallized plastic housings – comparison of posttreatment methods, Munich. ***Kunst-Plast Eur.*** v.84, n.7, p.899,1994.

GLASCOCK, M.D. ***An overview of neutron activation analysis***. Disponível em: http://web.missouri.edu/~glascock/naa_over.htm. Acesso em: jun. 2002.

GNAUCK, B.; FRÜNDT, P. ***Iniciación a la química de los plásticos***. Barcelona: Hanser, 1992.

GREENBERG, R.R.; FLEMING, R.F.; ZEISLER, R. High sensitivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference material. ***Environ. Int.*** v.10, p.129-136, 1994.

GÜNTHER, W.M.R., WIEBECK, H.; PIVA, A.N. Reciclagem de plástico, necessidade de maior incentivo. ***Limpeza Públ.*** v.51, p.20-24, 1999.

HAGE Jr., E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia dos polímeros. ***Polímeros***. p.6-9, abr/jun 1998.

HELLERICH, W.; HARSCH, G.; HAENLE, S. ***Guía de materiales plásticos. Propiedades, ensayos, parámetros***. Barcelona: Hanser, 1992.

HEMPELMANN, S. Metalização direta de plásticos. ***Tratamento de superficies***. n.87, p. 24-29, jan/fev 1998.

INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS. Commission of the European Communities, Joint Research Centre. ***Certified materials for determination of cadmium and trace elements in polyethylene***. 1993. (IRMM-VDA 002/ VDA 003/ IMEP-10).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (SP). **Certificado de análises– Amostra padrão 10**, 1977 (IPT-10).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (SP). **Certificado de análises– Amostra padrão 15**, 1978 (IPT-15).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**. Vienna: IAEA, 1990 (IAEA - TECDOC-564).

IPT/CEMPRE. Lixo Municipal – Manual de Gerenciamento Integrado – 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

KOENIG, J.L. **Spectroscopy of polymers**. Washington: ACS, 1992.

LANDSBERGER, S.; CHICHESTER, D.L. Characterization of household plastics for heavy metals using neutron activation analysis **J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.** v.192, n.2, p 289-297, may 1995.

MACHADO, L.D.B. **Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros**. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, 1999.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. SP: Edgard Blücher, 2000.

MARK, H.F.; KROSCWITZ, J.I.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G., MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. v.8, NY: J.Wiley & Sons, 1987.

MATEUS, S.F. **Determinação de componentes inorgânicos em plásticos pelo método de análise por ativação neutrônica**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. NY: McGrawHill, v.59, n. 10A, p.493 – 563, oct 1982.

MONCORVO, Z. Indústria do plástico busca novas saídas. **Plast. Mod.** p.36–37, dez./jan 2000.

MORAES, R. Reciclagem forçada pede menos materiais. **Plast. Mod.** p.24–38, ago 2001.

MULDER, K.F. Sustainable consumption and production of plastics? *Technol. Forecast. Soc. Change*, v.58, p.105-124, may-jun 1998.

NAKAMURA, K.; KINOSHITA, S.; TAKATSUKI, H. The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Manage.* v.16, n.5-6, p.509-517, 1996.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, *Certificate of analysis standard reference material 1577b bovine liver*. 1991. (NIST-1577b).

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, CANADA. *Certified values for BCSS-1 Marine Sediment*, 1987. (NRC-BCSS-1).

NICOLET. *Hummel Polymer Library*. Version 1.02. Nicolet Inst. Corp., 1985.

NOMURA, D.H.; MATEUS, S.F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. *J Radioanal. Nucl. Chem.* v.244, n.1, p 61-65, 2000.

OLSEN, E.D. *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Editorial Reverté, 1990.

ORGANIZACIÓN DE LOS ESTADOS AMERICANOS. *Espectroscopia infrarroja*. Secretaría General de la OEA - Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, série química, monografía n.º 12, s.d.

OKAMOTO, J.B.S. Reciclagem na Indústria automobilística. Projeto F.A.RE. (Fiat auto recycling). In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS.1993. São Paulo. *Anais...* CBPol, 1993, p. 723-726.

ORTH, M.H.A., MOTTA, F.S. Caracterização gravimétrica e físico-químico dos resíduos sólidos domiciliares no Município de São Paulo, realizada em maio de 1998. *Limpeza Publ.*, v.48, p.9-16, 1998.

ORTIZ, S.A., A embalagem e o meio ambiente. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL INDÚSTRIA E MEIO AMBIENTE: Reciclagem do Lixo e Controle da Poluição. *Anais...* v. II, 1992, p.254 – 261.

PETER, J. Oferta de resinas atinge 4,4 milhões de t em 2000. *Plast. Mod.* p.14-15, dez./jan 2000 .

PICCOT, D. Comunicação pessoal, 1989.

RABELLO, M.S. *Aditivção de polímeros*. São Paulo: Artiber, 2000.

REBOUL, P. Pioneers of plastics. *Interdiscipl. Sci. Rev.* v. 23, n. 2, 169-173, jun 1998.

RIGANAKOS, K.A.; KOLLER, W.D.; EHLERMANN, D.A.E.; BAUER, B.; KONTOMINAS, M.G. Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. *Radiat. Phys. Chem.* v.54, p.527-540, 1999.

ROLIM, S.P. Prós e contras de reciclar plásticos. *Plast. Mod.* p.40 - 42, ago 2001.

SAGAN, C.; LEONARD, J.N. *Planetas*. Rio de Janeiro: José Olímpio, p.179, 1968.

SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. São Paulo: UNESP, 1995.

SANTINI, M.C.; TEIXEIRA, L.A. Condicionamento de superfícies de plásticos ABS para metalização. In: 56º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA. 2001. Belo Horizonte. *Anais...*: ABM, 2001 p. 30-38.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.M., The impact of plastics packages on the food industry. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1993. São Paulo. *Anais...* ABPol, 1993, p. 73-79.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.

SINO, M.A. Plástico dobra de volume. *Plast. Mod.* n. 291, p.22 - 31, 1998.

SINO, M.A. Plástico leve e versátil conquista novas aplicações. *Plast. Mod.* n. 272, p.8 - 16, 1997a.

SINO, M.A. Cresce a produção de filmes com barreira. *Plast. Mod.* n. 282, p.24 - 31, 1997b.

SINO, M.A.. Plástico lidera as vendas de material de embalagem *Plast. Mod.* n. 254, p.12 - 22, 1995.

SKOOG, D.A. *Principles of instrumental analysis*. 3.ed., New York: Saunders College Publishing, 1985.

SMITH, A.L. *Applied infrared spectroscopy – Fundamentals, techniques and analytical problem-solving*, v. 54, New York: John Wiley and Sons, 1979.

SPERLING, L.H. *Introduction to physical polymer science*. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1992.

SPIETH, E.H., Mercado Brasileiro de Plásticos. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1991. São Paulo. *Anais...* ABPol, 1991, p. 30 -34.

STOECKHERT, K.; BURKART, W.; IRMSCHER, P.; KÜHNE, G.; LENDLE, E.; MÜLLER, J.; OEBIUS, E.; ROTH, E.; SCHMIDT, P., WALTER, H.; WINTERHALTER, H. *Tratamiento de las superficies de plástico*. Barcelona: Gustavo Gili, 1977.

TAKAHASHI, M.F.K.; DINIZ, M.F., REZENDE, L.C.; DePAOLI, M.A., Aplicações de diferentes técnicas FTIR na caracterização de PU baseado em PBLH e IPDI. In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS/ IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM. 2001. Gramado-RS. *Anais...* Gramado-RS: CBPol, 2001, p.887-889, 1 CDRom.

THOMPSON, L.J.; EBEL, J.G.; MANZELL, K.L.; RUTZKE, M.; GUTENMANN, W.H.; LISK, D.J. Analytical survey of elements in veterinary college incinerator ashes. *Chemosphere*, v.30, n.4, p.807-811, 1995.

TZANKOVA DINTCHEVA, T.; LA MANTIA, F.P.; ACIERNO, D.; DI MAIO, L.; CAMONI, G.; TROTTA, F.; LUDA, M.P., PACI, M. Characterization and reprocessing of greenhouse films – *Polym. Degrad. Stabil.* v.72, p. 141-146, 2001.

WEISEL, C.; DEMAK, M.; MARCUS, S.; GOLDSTEIN, B.D. Soft plastic bread packaging: Lead content and reuse by families. *Am J Public Health*. 81, p. 756-758, 1991.

WIEBECK, H.; PIVA, A.N.; ANGELATAKIS, A. R.; RISSO, W.M.; SCHWARZ, L.B.; SOARES, M.A. Dificuldades na reciclagem do plástico do resíduo sólido urbano do lixão. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 1995. Rio de Janeiro. *Anais...* ABPol, 1995, v.2, p. 1183-1186.