

# ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE AMOSTRAS DE POLIESTIRENO E NÁILON (CONCENTRADO DE COR) GRANULADOS

Sandra F. Mateus\*, Mitiko Saiki\*, Hélio Wiebeck\*\* e Mirian A. Soares\*\*\*

\*Supervisão de Radioquímica IPEN - CNEN / SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, SP  
e-mail: msaiki@baitaca.ipen.br

\*\*Escola Politécnica, USP  
Caixa Postal 61548  
05424-970, São Paulo, SP

\*\*\*Universidade Camilo Castelo Branco  
Mogi das Cruzes  
São Paulo, SP

## RESUMO

Os plásticos podem conter elementos tóxicos provenientes de aditivos, tais como, pigmentos, estabilizantes, catalisadores ou do próprio processo de conformação ou reciclagem. A análise destes elementos é de grande interesse devido ao crescente uso de embalagens plásticas para alimentos e produtos medicinais, e também devido ao problema da poluição ambiental decorrente da incineração do lixo sólido municipal. Aplicando o método de análise por ativação foram analisados granulados e plásticos poliestireno reciclado de náilon-6, que podem ser usados como matéria-prima para fabricação de novos produtos. As amostras foram irradiadas juntamente com os padrões sintéticos dos elementos, sob fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , no reator de pesquisa IEA-R1. As medidas de atividade foram feitas por meio de um detector de Ge hiperpuro e foram determinados As, Ba, Br, Cd, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Ti e Zn nestas amostras. Foi verificada a homogeneidade de elementos na amostra de poliestireno constituída de granulados de colorações distintas. Amostras de náilon-6 coloridas apresentaram teores elevados de Cd, Cr, Sb e Se, porém a amostra de cor branca leitosa apresentou concentrações mais baixas de elementos. Resultados obtidos indicam a importância de se realizar uma seleção de tipos de plástico para reciclagem, uma vez que eles podem conter elementos tóxicos.

## INTRODUÇÃO

Compostos inorgânicos são frequentemente adicionados ao plástico durante sua conformação, uma vez que eles são utilizados como aditivos constituídos de agentes estabilizantes, corantes e catalisadores. Estes aditivos podem ser constituídos de elementos tóxicos que, uma vez presentes no plástico, podem poluir o meio ambiente pela incineração do plástico do lixo sólido municipal, ou ainda, quando presentes em embalagens de alimentos podem migrar do plástico para o alimento.

O presente trabalho tem como objetivo a análise quantitativa de elementos inorgânicos em dois tipos de plástico diferentes: o plástico reciclado (amostra de poliestireno reciclado) e, o plástico colorido (amostras de náilon-6). A importância de se conhecer os teores dos elementos nestas amostras se deve ao fato de que estes plásticos são utilizados na fabricação de novos produtos.

Diversos trabalhos têm sido publicados, enfatizando a importância da análise de elementos tóxicos em plásticos. Dentre estes, encontra-se o de Bode e colaboradores<sup>(1)</sup> que evidenciaram quantidades alarmantes de Cd em polímeros, devido a utilização de compostos deste elemento como agentes estabilizantes e como pigmentos. Estas análises mostraram que os plásticos coloridos (vermelho, amarelo e laranja) contêm as mais altas concentrações de cádmio.

Outro trabalho que convém ser lembrado é o de Verlag<sup>(2)</sup>, que fez um estudo sobre a reciclagem do plástico e enfatiza sobre as suas vantagens, e a maneira pela qual a reciclagem poderia ser utilizada para produção de novos produtos.

Hegberg e colaboradores<sup>(3)</sup>, tendo em vista a grande percentagem de tipos de plástico presentes no lixo sólido municipal, verificaram que dentre os diversos tipos de plástico utilizados em embalagens, como o polietileno de alta densidade (HPLD), polietileno de baixa densidade (LPDE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP),

poliestireno (PS) e cloreto de polivinila (PVC), podem contribuir de 4 a 14% do peso de recicláveis, em um programa de reciclagem. Na reutilização de embalagens plásticas, tais materiais deveriam ser caracterizados com relação aos contaminantes para uso na obtenção de produtos apropriados e contribuir para o programa de reciclagem.

Landsberger e Chichester<sup>(4)</sup> caracterizaram metais pesados em plásticos provenientes do lixo doméstico pelo método de ativação. Utilizando análise por ativação com neutrons térmicos e epitérmicos juntamente com as técnicas de supressão "Compton", concentrações de diferentes metais pesados e elementos-traço incluindo Ag, As, Au, Ba, Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Sr, V, W e Zn foram determinadas. Estes resultados indicaram uma extensa faixa de variação das concentrações destes elementos, para uma grande variedade de tipos de plásticos, porém de cores e uso similares.

Face ao exposto, a determinação quantitativa de elementos nos plásticos fornece valiosas informações de interesse às indústrias para aprimoramento da qualidade de seus produtos bem como para as entidades preocupadas com a preservação do meio ambiente e da saúde da população.

## PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção das Amostras de Plástico para Análise. As amostras de plástico analisadas, foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Foram amostras de poliestireno granulado reciclado cinza, utilizado no processo de conformação de novas embalagens, uma amostra de náilon-6 virgem granulado, usado na fabricação de produtos diversos e quatro amostras de náilon granulado também chamadas de concentrado de cor, utilizadas na coloração de produtos plásticos. Estas amostras de plástico granulado receberam dois códigos distintos, conforme o tipo de plástico: PS-R, para poliestireno reciclado e NY, para náilon.

Limpeza das Amostras de Plástico. Primeiramente, foi feita uma lavagem com detergente e água sobre uma peneira de tela de náilon, para remoção de eventuais contaminações externas. A seguir uma nova lavagem destas amostras foi feita em béqueres, de 80 ml de capacidade, contendo água destilada. Cada béquer foi marcado com o código de cada amostra que desejava-se lavar. As amostras foram imersas em seus correspondentes béqueres, nos quais permaneceram por cerca de uma hora. Em seguida, as amostras de plástico foram separadas da água por filtração, utilizando um funil comum de vidro e papéis de filtro Whatman nº 40, e depois foram secas à temperatura ambiente na cabine de fluxo laminar classe 100, para evitar a contaminação.

Preparação dos Padrões dos Elementos Sintéticos. Os padrões sintéticos foram preparados dissolvendo-se os elementos na forma de metais, óxidos ou sais com

reagentes apropriados, ou ainda, dispondo-se de uma solução com concentração já conhecida do elemento, como a solução Titrisol da Merck. Dispondo-se das soluções estoque, foram preparadas, em alguns casos, soluções padrão diluídas e mistas contendo um ou mais elementos. Seis padrões foram preparados pipetando-se 50 µl de cada solução padrão sobre tiras de papéis de filtro Whatman nº 40 que foram colocadas no dessecador para secagem das alíquotas das soluções pipetadas. Após a secagem, os papéis foram dobrados e colocados em invólucros de plástico previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada.

Procedimento para Análise de Amostras de Plástico. Cerca de 200 a 300 mg da amostra foram pesados em invólucro de plástico, embalados juntamente com os padrões sintéticos dos elementos, num "coelho" de alumínio para irradiação no reator nuclear IEA-R1 por um período de 8 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Para a contagem, as amostras e padrões irradiados foram fixados em pranchetas de aço inoxidável. A primeira contagem para determinação dos elementos As, Ba, Br, Cd, Cr, Fe, Sb e Ti foi feita após 5 a 7 dias de decaimento, sendo que os padrões foram contados por cerca de 90 minutos e, as amostras, por cerca de 300 minutos. A segunda contagem para análise dos elementos Co, Sc, Se, Sn e Zn foi feita após 12 a 14 dias de decaimento, sendo que, os padrões foram contados cerca de 120 minutos e as amostras, contadas durante a noite (cerca de 600 minutos). As contagens foram feitas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro, ligado ao cartão ACE8K, a um microcomputador e eletrônica associada. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 0,94 keV, para o fotopico 122,0 keV do  $^{57}\text{Co}$ , e 1,79 keV, para o fotopico de 1332,5 keV do  $^{60}\text{Co}$ . Os espectros de raios gama foram processados usando programa de computação VISPECT2 em linguagem Turbo Basic que nos fornece a energia dos raios gama e as taxas de contagens (área sob o pico). A identificação dos radioisótopos foi feita pela meia-vida e energia dos raios gama. Os dados das características dos radioisótopos identificados nas amostras analisadas estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Radioisótopos Medidos

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

Cálculo das Concentrações dos Elementos. As amostras e os padrões dos elementos que se queira quantificar, tendo sido irradiados na mesma geometria, pelo mesmo tempo de ativação e as contagens também sendo feitas na mesma geometria. A concentração do elemento na amostra foi calculada pelo método comparativo de análise por ativação, aplicando-se a Equação (1):

$$C_a = \frac{A_{ta} * m_p e^{0,693 (t_{ra} - t_{rp}) / T_{1/2}}}{A_{tp} * M_a} \quad (1)$$

Onde

$C_a$  : concentração do elemento na amostra (mg / Kg)

$A_{ta}$  : taxa de contagens do radioisótopo considerado na amostra, para tempo de decaimento  $t_{ra}$  (cps)

$t_{ra}$  ,  $t_{rp}$  : tempos de decaimento da amostra e do padrão, respectivamente (s)

$A_{tp}$  : taxa de contagens do radioisótopo considerado no padrão, para tempo de decaimento  $t_{rp}$  (cps)

$M_a$  : massa da amostra (mg)

$m_p$  : massa do elemento no padrão ( $\mu\text{g} = 10^{-3}$  mg)

$T_{1/2}$  : tempo de meia-vida do radioisótopo (s)

No caso, a massa do elemento que deu origem a este radioisótopo é considerada como sendo proporcional à atividade induzida.

Estudo da Homogeneidade das Amostras de PS-R. Como a amostra de poliestireno reciclado PS-R consiste de granulados de cores cinza e preta de diferentes tonalidades, para esta amostra foram realizadas análises em réplicas (7 determinações) utilizando em cada determinação cerca de 200 mg de amostra

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises das amostras de NY-6 encontram-se na Tabela 2. Pode-se observar que a amostra de náilon branca leitosa apresenta baixas concentrações de elementos quando comparadas com as das amostras de náilon coloridas que apresentaram em alguns casos, teores elevados de elementos. As amostras de NY-6 vermelha, vinho e laranja, apresentaram teores elevados dos elementos Cd e Se, ultrapassando 1000 ppm. A amostra de NY-6 verde apresentou altas concentrações de Ba, Cr, Fe e Sb. Estes resultados indicam que as amostras de NY-6 coloridas, utilizadas na pigmentação de produtos plásticos, possuem maiores concentrações de elementos tóxicos quando comparadas à amostra de NY-6 branca-leitosa, livre de aditivos.

Na Tabela 3 os resultados da análise de poliestireno reciclado PS-R indicam que este material apresenta altos teores de elementos tóxicos tais como Cd, Cr, Sb e Se e portanto o seu uso deve ser feito de maneira objetiva. Os resultados desta amostra em replicatas indicaram que, em geral, os resultados apresentam uma boa precisão com

desvios padrões relativos variando de 3,5 a 14%. Os resultados menos precisos foram obtidos para o Br e Co.

Estes resultados mostram que a não homogeneidade da amostra com relação a coloração não afeta significativamente a precisão quando são utilizadas cerca de 200 mg da amostra.

**TABELA 2:** Constituintes Inorgânicos em Materiais Plásticos: Náilon-6

| Tipo de Plástico        | náilon                 | náilon                  | náilon                      | náilon                        | náilon                                  |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| Utilização              | fabricação de produtos | pigmentação de produtos | pigmentação de produtos     | pigmentação de produtos       | pigmentação de produtos                 |
| Cor                     | branca leitosa         | verde                   | vermelha                    | vinho                         | laranja                                 |
| Número de determinações | 1*                     | 1                       | 2                           | 2                             | 2                                       |
| As (ppb)                |                        |                         |                             |                               | 3206 ± 26<br>3907 ± 122                 |
| Ba (ppm)                | 2,2 ± 0,2**            | 1090 ± 4                | 187,4 ± 8,9                 | 33,9 ± 3,5                    | 372,4 ± 2,4<br>378,2 ± 2,7              |
| Br (ppb)                | 110,1 ± 1,2            | 16819 ± 33              | 228,9 ± 7,8<br>255,5 ± 15,9 | 156052 ± 452<br>176098 ± 1071 | 16398 ± 57                              |
| Cd (ppm)                |                        | 20,2 ± 1,4              | 4053 ± 11<br>4861 ± 29      | 1089 ± 5<br>1172 ± 7          | 2771 ± 13<br>2747 ± 16                  |
| Co (ppb)                | 20,7 ± 0,9             | 331,5 ± 8,7             | 109,4 ± 3,2<br>127,2 ± 3,2  | 1423 ± 49<br>215,2 ± 5,7      | 342,5 ± 13,8<br>250,5 ± 5,8             |
| Cr (ppb)                |                        | 202328 ± 3473           | 940,3 ± 105,3               | 289,3 ± 36,9<br>470,5 ± 68,8  | 8861 ± 99<br>8466 ± 95                  |
| Fe (ppm)                |                        | 729,1 ± 6,4             | 197,6 ± 2,5<br>220,7 ± 2,5  | 47,6 ± 7,2<br>61,8 ± 2,3      | 549,1 ± 8,8<br>601,0 ± 4,3              |
| Sb (ppb)                | 2,6 ± 0,1              | 52866 ± 106             | 29,5 ± 3,4<br>35,1 ± 2,4    | 1017 ± 5<br>1176 ± 8          | 66,6 ± 3,2<br>62,4 ± 3,2                |
| Se (ppb)                | 0,46 ± 0,04            | 699,5 ± 2,0             |                             | 8,3 ± 0,5<br>8,8 ± 0,4        | 632,4 ± 3,2<br>631,7 ± 3,7              |
| Si (ppm)                |                        |                         | 1093 ± 4<br>1187 ± 56       | 284,9 ± 0,8<br>291,0 ± 1,2    | 570,3 ± 1,7<br>530,9 ± 2,1              |
| Ti (ppm)                | 4,1 ± 1,4              | 1666 ± 25               |                             |                               | 641,6 ± 16,2<br>5540 ± 48<br>10130 ± 98 |
| Zn (ppm)                | 1,6 ± 0,2              | 324,5 ± 1,5             | 85,1 ± 0,4<br>100,8 ± 0,5   | 689,1 ± 3,3<br>753,2 ± 3,1    | 270,7 ± 2,5<br>281,3 ± 1,2              |

\* Indica número de determinações de uma mesma amostra

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

Espaço em branco indica que o elemento não foi detectado nas condições de análise

## CONCLUSÃO

A análise por ativação com nêutrons mostrou ser uma técnica muito apropriada para análise de plásticos, uma vez que possibilita determinações multielementares para uma faixa ampla de concentrações de porcentagens a ppb.

Os resultados das análises de NY-6 e PS-R mostraram a importância de se realizar uma seleção dos tipos de plástico utilizados na fabricação e reciclagem de produtos plásticos, para que indústrias e recicladoras utilizem os plásticos que contêm elementos tóxicos de maneira objetiva.

of view due to pollution from municipal solid waste incinerator. By applying neutron activation analysis, recycled polystyrene and nylon plastic samples used as raw materials for manufacturing new products, were

**TABELA 3:** Análise da Amostra de Poliestireno Reciclado (PS-R)

| Elementos | Resultados Individuais |        |        |        |        |        |        | $\bar{x} \pm s$ | Sr(%) |
|-----------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-------|
| Ba (ppm)  | 312,0                  | 330,3  | 278,3  | 336,8  | 277,6  | 296,3  | 284,4  | 302 ± 25        | 8,1   |
| Br (ppm)  | 20,95                  | 26,3   | 19,11  | 31,23  | 29,62  | 28,54  | 27,78  | 26,2 ± 4,5      | 17,7  |
| Cd (ppm)  | 1563                   | 1270   | 1578   | 1584   | 1373   | 1538   | 1508   | 1488 ± 120      | 8,0   |
| Co (ppb)  | 342,7                  | 283,4  | 248,1  | 309,3  | 251,6  | 260,2  | 220,3  | 274 ± 41        | 15,1  |
| Cr (ppm)  | 33,56                  | 34,42  | 38,76  | 41,44  | 30,38  | 39,37  | 36,08  | 36,4 ± 3,8      | 10,4  |
| Fe (ppm)  | 925,3                  | 1040,9 | 1127,8 | 1053,9 | 904,4  | 950,3  | 931,2  | 991 ± 84        | 8,4   |
| Sb (ppm)  | 10,47                  | 10,19  | 10,83  | 12,67  | 11,36  | 12,09  | 11,80  | 11,3 ± 0,9      | 7,9   |
| Sc (ppb)  | 98,23                  | 87,87  | 98,28  | 97,13  | 109,87 | 107,81 | 108,36 | 101 ± 8         | 7,9   |
| Se (ppm)  | 115,02                 | 105,58 | 136,43 | 152,7  | 93,4   | 116,13 | 110,88 | 115 ± 14        | 12,0  |
| Ti (ppm)  | 5891                   | 7146   | 7368   | 8603   | 5871   | 6326   | 6625   | 6833 ± 969      | 14,2  |
| Zn (ppm)  | 394,8                  | 400,7  | 398,4  | 394,6  | 372,5  | 412,8  | 377,7  | 393 ± 14        | 3,5   |

### AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BODE, P., BRUIN, M. DE., AALBERS, TH. G., and MEYER, P. J., **Plastics from household waste as a source of heavy metals pollution. An inventory study using INAA analytical technique.** Biol. Trace Elem. Res., vol. 26/27, p 377-383, 1990.
- [2] VERLAG, C. H. **Plastic recycling: products and processes.** p.1-16. In: EHRIG, R. J.; CURRY, M. J. Introduction and history., Germany, 1992. In: 124854 EMA.
- [3] HEGBERG, B. A.; HALLENBECK, W. H.; BRENNIMAN, G. R. **Plastics recycling rates.** Resour.Conserv. Recycl., v.9, n.1-2, p.89-107 ISSN: 0921-3449, 1993. In: 143022 EMA.
- [4] LANDSBERGER, S.; CHICHESTER, D. L. **Characterization of household plastics for heavy metal using neutron activation analysis.** J.Radioanal.Nucl.Chem., vol. 192, p.289-297, 1995.

due to the extensive use of plastic packings for food and medicinal products and also from the environmental pollution analyzed. Samples were irradiated together with synthetic standards of elements under thermal neutron flux of  $10^{13}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> and the gamma ray activities were measured using HGe detector. The elements As, Ba, Br, Cd, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Ti and Zn were analyzed in the samples and it was verified the homogeneity of the recycled polystyrene formed by black and grey granulated samples. Colored nylon samples presented high of Cd, Cr Sb and Se but the milky nylon sample presented lowest the concentration of the elements. The results obtained in this work indicate the importance in selecting type of plastic for recycling since they could contain toxic elements.

### ABSTRACT

Plastic materials may contain toxic elements originated from additives used as pigments, stabilizers, catalysts and also from their manufacturing or recycling process. Analysis of these elements is of great interest