

DETERMINAÇÃO DE COMPONENTES INORGÂNICOS EM PLÁSTICOS PELO MÉTODO DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Sandra Fonseca Mateus e Mitiko Saiki

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 - Cidade Universitária CP 11049
05422-970, São Paulo, SP., Brasil

ABSTRACT

In order to identify possible sources of heavy metals in municipal solid waste incinerator ashes, plastic materials originated mainly from household waste were analyzed by using instrumental neutron activation analysis method. Plastic samples and synthetic standards of elements were irradiated at the IEA-R1 nuclear reactor for 8 h under thermal neutron flux of about 10^{13} n cm^{-2} s^{-1} . After adequate decay time, countings were carried out using a hyperpure Ge detector and the concentrations of the elements As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti and Zn were determined. For some samples, not all these elements were detected. Besides, the range of concentrations determined in similar type and colored samples varied from a few ppb to percentage. In general, colored and opaque plastic samples presented higher concentrations of the elements than those obtained from transparent and milky plastics. Precision of the results was also evaluated.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com a crescente aplicação do material plástico em diversos tipos de embalagens e produtos, as determinações de seus componentes inorgânicos têm merecido uma atenção especial devido, principalmente, à presença de certos elementos tóxicos nestes materiais. Os plásticos podem conter constituintes inorgânicos provenientes de compostos utilizados como corantes, estabilizantes, catalisadores ou ainda da própria contaminação no seu processamento e reciclagem.

As determinações de elementos, principalmente dos metais pesados, como Cd, Hg, Pb, Sb e Sn, nos materiais plásticos, são de grande interesse, principalmente, sob o ponto de conservação do meio ambiente, quando é feita a incineração do lixo sólido municipal. Os plásticos apresentam ciclos de vida relativamente curtos, constituindo cerca de 5 a 10 % do lixo sólido municipal, e os elementos neles presentes, com a incineração, se concentram nas cinzas ou formam compostos que passam facilmente para o meio ambiente.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre a análise elementar de plásticos. Dentre estes trabalhos, destaca-se o de Bode e colaboradores^[1], que evidenciaram a presença de quantidades alarmantes de Cd (acima de 1000 mg / Kg) nos polímeros, devido à utilização dos compostos deste elemento como seus agentes estabilizantes e como pigmentos.

Wagner e colaboradores^[2], para identificar os metais liberados durante a incineração do plástico, montaram em escala laboratorial uma câmara de combustão e verificaram que os metais pesados como Ba, Cd, Pb e Sn estão presentes nas emissões para atmosfera e nas cinzas. Devido ao crescente uso dos plásticos, estes autores chamam a atenção sobre a necessidade de se ter uma legislação governamental para uso de aditivos tóxicos nos plásticos, dentro dos valores limites que evitem a contaminação do meio ambiente.

Outro trabalho a ser lembrado é o de Landsberger e colaboradores^[3], que também caracterizaram os plásticos provenientes do lixo doméstico pelo método de análise por ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, e para as medidas da atividade, foi utilizada a técnica de supressão "Compton". Por meio deste método, foram determinados, nos plásticos provenientes do lixo doméstico, diversos metais pesados e elementos traços, incluindo Ag, As, Au, Ba, Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Sr, V, W e Zn. -

Face ao exposto, este trabalho tem como objetivo a aplicação do método de ativação com nêutrons para análise elementar de produtos de plásticos, visando a identificação de possíveis fontes de elementos tóxicos presentes nas emissões e nas cinzas provenientes da incineração do lixo sólido municipal.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e Limpeza das Amostras de Plástico para Análise. Foram coletados plásticos de diversos tipos de embalagens tais como aqueles provenientes de materiais de limpeza, de alimentos, de medicamentos e de filme fotográfico. Estas amostras foram previamente lavadas com detergente doméstico e água, para remover as impurezas e os rótulos.

Para análise, estas amostras de plástico foram cortadas em dimensões menores que 1 cm x 1 cm, aproximadamente, e submetidas a uma nova lavagem em um béquer com água destilada, na qual as amostras permaneceram imersas por cerca de uma hora. As amostras foram separadas da água por filtração sobre papéis de filtro e colocadas no interior de uma cabine de fluxo laminar classe 100, para a sua secagem à temperatura ambiente.

Preparação dos Padrões Sintéticos dos Elementos. Inicialmente, foram preparadas soluções padrões, dissolvendo-se os elementos na forma de metais, óxidos ou sais, todos de alta pureza, com reagentes apropriados e fazendo a diluição com água destilada. Para o padrão de Ti, foi utilizada a solução Titrisol deste elemento da Merck. Dispondo-se destas soluções-estoque, para alguns elementos, foram preparadas soluções padrões mais diluídas, contendo um ou mais elementos. Para a preparação dos padrões sintéticos, pipetaram-se 50µl de cada uma das soluções padrões sobre tiras de papéis de filtro Whatman nº 40, as quais foram colocadas num dessecador para secagem. Após a secagem, estas tiras de papel foram dobradas e colocadas em invólucros de plástico, previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído e água destilada.

Procedimento para Análise por Ativação Instrumental das Amostras de Plástico. Cerca de 200 a 300 mg de cada amostra foram pesados em invólucros de plástico, previamente limpos e embalados, juntamente com os padrões sintéticos dos elementos, em dispositivos de alumínio ("coelho"), próprios para irradiação no reator nuclear IEA-R1 por um período de 8 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas de atividade gama induzida foram feitas, após cerca de 5 a 10 dias de decaimento, usando 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}Co , e 1,79 keV, para o fotopico de 1332,5 keV do ^{60}Co . Os espectros de raios gama foram processados, usando programa de computação VISPECT2, em linguagem Turbo Basic. Este programa fornece as energias dos raios gama e as taxas de contagens.

O cálculo das concentrações foi feito pelo método comparativo de análise por ativação, e os radioisótopos formados foram identificados pela energia dos raios gama e meia-vida. Os radioisótopos utilizados neste trabalho foram ^{76}As , ^{131}Ba , ^{82}Br , ^{115}Cd , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{122}Sb , ^{46}Sc , ^{47}Sc (para a análise do Ti), ^{75}Se , ^{113}Sn , $^{117\text{m}}\text{Sn}$ e ^{65}Zn .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, encontram-se os resultados das análises de uma amostra de plástico realizadas em réplicas, para examinar a precisão dos resultados. Estes resultados indicam uma boa precisão para a maioria dos elementos analisados, com os desvios padrões relativos variando entre 2,9 e 15,1 %. Os resultados menos satisfatórios foram obtidos para os elementos Co e Sc, com desvios padrões relativos de 30,7 e 20,0 %, respectivamente. A não reprodutibilidade para estes elementos se deve, provavelmente, às baixas concentrações destes elementos na amostra analisada.

TABELA 1 - Estudo da Precisão na Análise de Material Plástico

Elemento	Resultados Individuais	$\bar{x} \pm s$	s_r (%)
As (ppb)	81,3 ; 80,3 ; 84,7 ; 84,2 ; 78,5	$81,8 \pm 2,4$	2,9
Br (ppb)	1119,2 ; 950,9 ; 1288,1	1119 ± 169	15,1
Cd (ppm)	180,1 ; 168,1 ; 171,3 ; 171,7 ; 165,3 ; 173,2	$171,6 \pm 5,0$	2,9
Co (ppb)	32,0 ; 61,3 ; 39,0 ; 59,5	$47,9 \pm 14,7$	30,7
Cr (ppb)	455,3 ; 460,5 ; 373,4 ; 433,8 ; 376,5 ; 368,5	411 ± 43	10,5
Fe (ppm)	41,9 ; 38,8 ; 37,2 ; 40,9 ; 36,8 ; 39,2	$39,1 \pm 2,0$	5,1
Sb (ppb)	40,1 ; 38,0 ; 41,8 ; 39,9 ; 44,9 ; 40,4	$40,9 \pm 2,4$	5,8
Sc (ppb)	104,9 ; 98,7 ; 97,5 ; 70,2 ; 65,9 ; 73,9	$85,2 \pm 17,0$	20,0
Se (ppb)	38,2 ; 38,9 ; 39,3 ; 41,6	$39,5 \pm 1,5$	3,8
Ti (%)	1,08 ; 0,93 ; 0,97 ; 0,99 ; 0,90 ; 1,09	$1,00 \pm 0,08$	8,0
Zn (ppm)	71,8 ; 68,3 ; 68,0 ; 68,5 ; 63,6 ; 71,4	$68,6 \pm 3,0$	4,3

$\bar{x} \pm s$: média e desvio padrão individual

s_r : desvio padrão relativo

Na Tabela 2, são apresentados os resultados de As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Sn, Ti e Zn obtidos nas análises das amostras de plástico de diferentes tipos de embalagens e cores. Nem todos os elementos foram detectados em algumas amostras. Em geral, os plásticos opacos e coloridos apresentaram teores mais elevados de elementos que os transparentes incolores e o branco leitoso. Os plásticos opacos de cores rosa e creme apresentaram altos teores de elementos tóxicos, como Cd e Sn, e o de cor preta alto teor de Sb. Além disso, foi verificado que há uma grande variação nos teores dos elementos presentes em plásticos de usos e cores similares, porém de lotes

diferentes. Por exemplo, a concentração de Cd nas embalagens de margarina de cor creme variou de 36 ppb a 0,3%.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os plásticos nacionais podem constituir uma fonte de contaminação do meio ambiente, se a incineração do lixo sólido municipal não for realizada de maneira adequada.

Também o método de ativação neutrônica utilizado neste trabalho, mostrou ser bastante apropriado à análise de plásticos devido, principalmente, ao seu caráter não destrutivo e à possibilidade de uma análise multielementar para uma ampla faixa de concentrações.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BODE, P., BRUIN, M. DE., AALBERS, TH. G., MEYER, P. J. Plastics from household waste as a source of heavy metal pollution. An Inventory Study Using INAA as Analytical Technique Bio. Trace Elem. Research, v. 26,27, p.377-83, 1990.
- [2] WAGNER, J. P., EL-AYYOUBI, M. A., KONZEN, R. B. KROHN, J. L. Heavy Metals in combustion plastics. The National Environmental Journal, p.42-43, Novembro/Dezembro 1991.
- [3] LANDSBERGER, S., CHICHESTER, D. L. Characterization of household plastics for heavy metal using neutron activation analysis. Trabalho apresentado no Third International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry MARC III, Kailua-Kona, p.10-16, Abril 1994.

TABELA 2 - Concentrações Mínima, Máxima e Média dos Elementos nas Amostras de Plástico

Embalagem	copo d'água	copinho de iogurte	garrafa de refrigerante	frasco de amaciante	pote de filme fotográfico	frasco de soro fisiológico	copinho de iogurte	pote de margarina	frasco de detergente liq.	frasco de limpador instant.
Classificação	alimento	alimento	alimento	limpeza	material fotográfico	aplicação médica	alimento	alimento	limpeza	limpeza
Cor	incolor transparente	verde	marrom transparente	azul	preta	branca leitosa	rosa	creme	incolor transparente	azul
Número de amostras	5	1	1	5	1	1	2	5	4	3
As (ppb)	1,49 ± 0,38(*)	7948 ± 199	90 ± 21	221 - 333 291 ± 44		0,45 ± 0,05	98 - 115 106 ± 8	122 - 223 171 ± 42		32 - 49 38 ± 8
Ba (ppm)				0,85 - 9,1 4,3 ± 3,4				6,9 - 694 350 ± 344		4,3 - 5,1 4,7 ± 0,3
Br (ppb)	86 - 196(**) 115 ± 41(***)	6518 ± 16		48 - 132 93 ± 35	124 ± 37	43,9 ± 0,3	200 - 224 212 ± 12	153 - 408 259 ± 84	1265 - 3506 2701 ± 862	151 - 265 202 ± 47
Cd (ppb)	77 ± 5				4993 ± 435		1768 ± 25	36 - 331483 (1,3 ± 1,4). 10 ⁵		41 ± 5,5
Co (ppb)	11 - 30 22 ± 6	45 ± 2	81876 ± 616	3,5 - 14 7,7 ± 4,1	229 ± 9		80 - 128 104 ± 24	7,8 - 240 80 ± 83	13 - 22 18 ± 3	22 - 33 26 ± 5
Cr (ppb)	73 - 172 100 ± 38	201 ± 7		131 - 3329 1991 ± 1496	4794 ± 101	19 ± 2	273 - 629 451 ± 178	113 - 139 128 ± 10	118 - 211 156 ± 34	164 - 2102 134 ± 846
Fe (ppm)	4,9 - 13 7,9 ± 2,9	65 ± 1		6,1 - 9,6 7,5 ± 1,5		0,49 ± 0,18	15 - 62 38 ± 24	1,5 - 41 21 ± 14	4,6 - 7,3 5,9 ± 1,0	3,3 - 18,3 8,9 ± 6,7
Sb (ppb)	2,9 - 3,9 3,6 ± 0,6	73 ± 1	144139 ± 376	33 - 57 42 ± 10	68922 ± 81	0,34 ± 0,03	70 - 91 80 ± 10	54 - 159 113 ± 37	21 - 125 55 ± 42	18 - 21 19 ± 1
Sc (ppb)	0,73 - 4,4 1,9 ± 1,3			16 - 51 33 ± 11	3,3 ± 0,4		32 - 45 39 ± 6	37 - 102 65 ± 25	0,88 - 1,03 0,97 ± 0,06	10 - 16 14 ± 3
Se (ppb)	4,3 ± 2,5	1505 ± 9		413 - 874 736 ± 171			1331 - 1955 1643 ± 312	1438 - 3361 2737 ± 774		140 - 392 299 ± 113
Sn (ppm)							1235 ± 42	1950 ± 66	2150 - 2415 2255 ± 113	229 ± 6
Ti (ppm)	17 - 26 23 ± 3,5	5204 ± 93		2225 - 5739 4121 ± 1151			4454 - 602 5238 ± 784	5201 - 11755 8411 ± 2551		1531 ± 23
Zn (ppm)	0,27 - 0,45 0,36 ± 0,07	121 ± 1		18 - 650 265 ± 300	7,5 ± 0,3		119 - 150 135 ± 16	0,32 - 31 9,0 ± 11	300 - 360 332 ± 25	3,6 - 6,5 5,5 ± 1,4

(*) - Indica que o elemento foi detectado em uma única amostra
 (**) - Concentrações mínima e máxima encontradas
 (***) - Média dos resultados obtidos e respectivo desvio padrão