



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE SACOLAS PLÁSTICAS UTILIZANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ANÁLISES
TÉRMICAS**

MATHEUS SILVA GIGANTE

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE SACOLAS PLÁSTICAS UTILIZANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ANÁLISES
TÉRMICAS**

MATHEUS SILVA GIGANTE

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO

ORIENTADOR: PROF (a). DR (a). Sandra Mara Oliveira Einloft

CO-ORIENTADOR: Prof. (a). Dr. (a). Morgana Bazzan Dessuy

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DE SACOLAS PLÁSTICAS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ANÁLISES TÉRMICAS

CANDIDATO: MATHEUS SILVA GIGANTE

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Sandra Einloft

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

Morgana Bazzan Dessuy

DRA. MORGANA BAZZAN DESSUY - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

Maria Goreti Rodrigues Vale

DR. MARIA GORETI RODRIGUES VALE - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

Carla Nunes Azevedo

DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - DA FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

*Temos o destino que merecemos.
O nosso destino está de acordo
com os nossos méritos.
(Albert Einstein)*

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a toda minha família, em especial a minha avó Senira Carvalho Gigante (*in memoriam*), e aos meus amigos pelo incentivo e apoio durante toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a um Poder Superior, por me conceder serenidade, tranquilidade e paz nos momentos de angústia, pois sem Ele a elaboração desse trabalho não seria possível.

A toda minha família pelo apoio e carinho, minha madrinha Neuza, pois com o seu grande incentivo iniciei minha vida acadêmica.

Ao Vagner pelos anos de amizade, companheirismo, dedicação, compreensão e principalmente o carinho.

À professora Sandra, minha orientadora e à professora Morgana, minha co-orientadora, pelo incentivo na elaboração desse trabalho, no qual sem suas orientações não seria possível sua realização e pela amizade desde a época da graduação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Aos meus colegas de trabalho, os professores da Escola Estadual Marechal Floriano Peixoto, em especial a Ana Cristina Peruffo, os professores da Escola Estadual Professor Alcides Cunha e da Escola Técnica Cristo Redentor.

A todos os meus alunos pela compreensão nos momentos de mau-humor quando tinha alguma dificuldade no decorrer desse trabalho.

À professora Maria Goreti pelo total incentivo e confiança desde o meu ingresso no Laboratório de Análise de Traços da UFRGS e por oportunizar-me momentos de grande crescimento profissional e apoio com palavras amigas.

Aos meus amigos do Laboratório de Análise de Traços da UFRGS, Aline, Álvaro, Alexandre, Ariane, Charles, Clarice, Emilene, Leonardo, Luciane e William.

Aos meus amigos do Laboratório da PUCRS.

Aos meus amigos Fernanda, Gláucia, Tainara, Bruno, Emanuelle, Guilherme e Sandra pelo incentivo, compreensão, risadas, conversas e a ajuda no desenvolvimento da minha dissertação.

Agradeço a minha amiga Emanuelle pela ajuda e principalmente pelos ensinamentos que obtive na realização das análises térmicas

Em especial a um grupo de pessoas que nos últimos meses tem me auxiliado a me reencontrar espiritualmente.

O presente trabalho foi alcançado em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).”.

A todos que contribuíram, a sua maneira, com esse trabalho.

Muito obrigado a todos!

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA | 4 |
| AGRADECIMENTOS | 5 |
| SUMÁRIO | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 11 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 12 |
| RESUMO | 13 |
| ABSTRACT | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 20 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 20 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 3.1. Espectrometria de Absorção de Atômica | 21 |
| 3.1.1. Determinação de Elementos Traços em Polímeros | 24 |
| 3.2. Análises Térmicas em Polímeros | 28 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1. Determinação de metais por GF AAS | 33 |
| 4.1.1. Reagentes e Soluções..... | 34 |
| 4.1.2. Amostras e Preparo das Amostras | 35 |
| 4.1.3. Parâmetros de Mérito | 36 |
| 4.2. Caracterização por DSC e TGA..... | 37 |
| 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS..... | 38 |
| 5.1. Quantificação de Cd, Pb, Sb e Cr por AAS | 38 |
| 5.1.1 Chumbo e Cádmiu por LS AAS..... | 38 |
| 5.1.2. Antimônio e Cromo por HR-CS GF AAS..... | 41 |
| 5.1.3 Concentração dos elementos analisados nas amostras de sacolas plásticas 45 | |
| 5.2. Análise dos Resultados por DSC..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3. Análise dos Resultados por TGA..... | 48 |
| 6. CONCLUSÕES | 51 |
| 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 53 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Reação de produção do etileno a partir do etanol. 18
- Figura 3.1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Tem-se: (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos focalizadores, (3) atomizador, (4) fenda de entrada, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária ajustável, (8) rede echelle e (9) detector CCD22
- Figura 5.1. Curva analítica para soluções padrão aquosa de chumbo com 5 μg de Pd + 3 μg Mg, como modificador químico. Ta: 2200°C, Tp: 1000°C.....38
- Figura 5.2. Perfis analíticos para chumbo utilizando 10 μL de modificador químico 5 μg Pd + 3 μg Mg, com Tp 1000°C, Ta 2200°C: (a) solução padrão de 1,0 ng de Pb em 0,014 M HNO₃, (b) amostra CC massa = 1,139 mg, $A_{\text{int}} = 0,23632$ s. (–) AA, (---) BG.39
- Figura 5.3. Curva analítica para soluções padrão aquosa de cádmio com 5 μg de Pd + 3 μg Mg, como modificador químico. Tp: 700°C Ta: 1500°C.40
- Figura 5.4. Perfis analíticos para cádmio utilizando 10 μL de modificador químico 5 μg Pd + 3 μg Mg, com Tp 700°C, Ta 1500°C: (a) solução padrão de 50 pg de Cd em 0,014 M HNO₃, (b) amostra OxA massa = 1,892 mg, $A_{\text{int}} = 0,02772$ s, (c) amostra CB massa = 1,832 mg, $A_{\text{int}} = 0,08446$ s. (–) AA, (–) BG.40
- Figura 5.5. Curva analítica para soluções padrão aquosa de antimônio com 5 μg de Pd + 3 μg Mg, como modificador químico. Tp: 1300°C Ta: 2200°C.....41
- Figura 5.6. Espectro para antimônio utilizando 10 μL de modificador químico 5 μg Pd + 3 μg Mg, com Tp 1300°C, Ta 2200°C: (a) solução padrão de 1,0 ng de Sb em 0,014 M HNO₃, (b) amostra OxA massa = 1,788 mg, $A_{\text{int}} = 0,07188$ s, (c) amostra OxC massa = 1,932 mg, $A_{\text{int}} = 0,05745$ s e (d) amostra OxC massa = 1,932 mg, $A_{\text{int}} = 0,05745$ s. (–) AA, (---) BG.....42
- Figura 5.7. Curva analítica para soluções padrão aquosa de cromo. Tp: 1500°C Ta: 2600°C.43
- Figura 5.8. Espectro resolvido no tempo para cromo, com Tp 1500°C, Ta 2600°C: (a) solução padrão de 0,1 ng de Cr em 0,014 M HNO₃, (b) amostra OxB massa = 0,491 mg, $A_{\text{int}} = 0,4812$ s, (c) amostra PVA massa = 0,037 mg, $A_{\text{int}} = 0,08392$ s.44

| | |
|---|----|
| Figura 5.9. Curva de DSC com a representação da Tf das amostras de polietileno analisadas. | 47 |
| Figura 5.10. Curva de DSC das amostras de polietileno analisadas com os picos referentes à temperatura de cristalização. | 47 |
| Figura 5.11. Termogramas das amostras de polietileno analisadas. | 49 |
| A tabela 5.3 mostra os valores das temperaturas iniciais (Ti) e temperaturas finais de decomposição, como também, o percentual de perda de massa das amostras. | 49 |

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1. Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cádmio, chumbo, antimônio e cromo em amostras de polímeros.....34
- Tabela 5.1. Concentração dos elementos analisados nas amostras de sacolas plásticas.45
- Tabela 5.2. Temperaturas de fusão (T_f), cristalização (T_c) e calor de fusão (ΔH_f) obtidas para as amostras de polietileno analisadas.....48
- Tabela 5.3. Temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) de decomposição e % de perda de massa dos polietilenos.49

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------------|---|
| AAS | Espectrometria de absorção atômica |
| GF AAS | Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite |
| HR-CS AAS | Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua |
| DSC | Calorimetria diferencial exploratória |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| T _a | Temperatura de atomização |
| T _p | Temperatura de pirólise |
| m ₀ | Massa característica |
| LOD | Limite de Detecção |
| LOQ | Limite de Quantificação |
| T _f | Temperatura de fusão |
| T _c | Temperatura de cristalização |
| PE | Polietileno |

RESUMO

GIGANTE, MATHEUS. **Avaliação de sacolas plásticas utilizando espectrometria de absorção atômica e análises térmicas.** Porto Alegre. 2014. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A disponibilidade de sacolas plásticas para embalar compras começou a se popularizar no Brasil nos anos 80. Seu grande uso, aliado ao rápido descarte e a demora em se decompor resultam em um grande acúmulo destas em aterros sanitários, bem como em rios, lagos e mares. Visando a redução do tempo de decomposição, diferentes materiais tem sido utilizados para a confecção das mesmas. Nesse trabalho, foram analisadas oito amostras de sacolas plásticas utilizadas como embalagem sendo três delas provenientes da nafta, outras duas do etanol e três oxibiodegradáveis (nas quais um aditivo químico é acrescentado a elas para que o tempo de degradabilidade diminua). Neste trabalho, a técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite foi utilizada para a determinação de cádmio, chumbo, antimônio e cromo e as técnicas de análise térmica foram empregadas para avaliar as propriedades térmicas, bem como a temperatura de fusão dos diferentes tipos de amostras de polietileno. Observou-se a presença de metais nas sacolas plásticas analisadas, sendo que apenas o cromo pôde ser identificado em todas as amostras. As concentrações dos metais e metalóides variaram entre 0,013 e 2,7 $\mu\text{g g}^{-1}$, ficando abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação. Através das análises térmicas utilizadas - análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória - observou-se que as diferentes amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico. Compilando-se os dados de teores de metais e das análises térmicas, pode-se inferir que a presença de Cd, Cr, Pb e Sb não influenciou na estabilidade térmica dos polímeros.

Palavras-Chaves: Caracterização de sacolas plásticas, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, análises termogravimétricas e calorimetria diferencial exploratória.

ABSTRACT

GIGANTE, MATHEUS. **Evaluation of plastic bags using atomic absorption spectrometry and thermal analysis.** Porto Alegre. 2014. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The availability of plastic bags for purchase packing began to popularize in Brazil during the '80s. Its use, allied with a fast disposal and a slow decomposition results in a large accumulation in landfills, as well as rivers, lakes and seas. The understanding of these materials composition is essential for one to be able to assess the inherent risks involved in its use and discardment. In this study, eight samples of plastic bags used for packaging were analyzed, being three of them derived from naphtha, two from ethanol and the three were oxybiodegradable, in which a chemical additive is added to them so that its degradability time decreases. The technique of graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to determine cadmium, lead, chromium and antimony. Thermal analyzes were also performed to evaluate the thermal stability and the melting temperature of the different types of samples. It was observed the presence of metals in plastic bags analyzed, and only the chromium could be identified in all samples. The metals and metalloids concentration varied between 0.013 and 2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$, below the maximum limits established by legislation. Through thermal analysis used - thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry - it was observed that all the samples showed the same thermal behavior. Building up the data contents of metals and thermal analysis, it can be inferred that the presence of Cd, Cr, Pb and Sb did not influence the thermal stability of the polymers.

Key-words: Characterization of plastic bags, atomic absorption spectrometry with graphite furnace, thermogravimetric and differential scanning calorimetry analysis.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento da utilização de sacolas plásticas tem preocupado a população, visto que elas demoram anos para se degradarem, tornando-se grandes responsáveis por problemas ambientais. Para a fabricação de um plástico, uma grande quantidade de combustível fóssil, bem como energia, são utilizadas. A fabricação desse tipo de material exige uma considerável quantidade de água, por consequência gera resíduos, além de gases do efeito estufa.

A presença de polímeros pode ser observada em todos os setores da nossa sociedade, sendo eles considerados uma alternativa para substituir materiais de custo mais elevado, como, por exemplo, metais, muito utilizados na indústria automobilística [1]. Atualmente, a indústria automobilística substitui metais na fabricação de suas peças por polímeros, argumentando que os polímeros são mais econômicos e facilitam vários sistemas de redução de custo ao eliminar as operações secundárias como a usinagem. Segundo o fabricante, eles também contribuem para a redução do tamanho da peça quando comparadas às peças metálicas. Polímeros, então, vêm sendo utilizados para substituir produtos fabricados a partir de materiais tradicionais (vidro, madeira, metais). Existem hoje, cerca de mil tipos de plásticos, polímeros estes que são utilizados na indústria têxtil, para a fabricação de fibras, indústria farmacêutica, na produção de cápsulas, utilizados também na fabricação de fraldas descartáveis, potes na indústria alimentícia e, principalmente na produção de sacolas de plásticas cujo o principal polímero responsável pela fabricação desse material é o polietileno.

O setor industrial que mais se destaca é o de embalagens, sendo que no Brasil aproximadamente 30% das resinas plásticas consumidas destinam-se à indústria de embalagens [2]. O polietileno (PE) é um exemplo de polímero amplamente utilizado

em embalagens, principalmente na fabricação de sacolas. O PE é um polímero, sendo então uma grande molécula formada pela repetição de unidades químicas simples (monômeros) unidas por ligações covalentes. Quimicamente, o polietileno pode ser considerado o polímero mais simples, representado pela cadeia $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. A polimerização ocorre através do monômero do etileno, no estado gasoso. O polietileno possui cadeia linear não ramificada tendo como principais propriedades o baixo custo, elevada resistência química a solventes, macio e flexível, atóxico, baixo coeficiente de atrito, fácil processamento, inodoro. Devido à sua alta produção mundial ele é um produto barato e um dos tipos mais comuns de plástico [1].

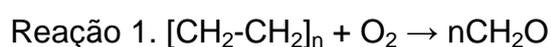
Os sérios problemas ambientais ocasionados pela utilização de polímeros, como por exemplo, morte de animais quando ingeridos, aumento da quantidade de lixo, entupimento de esgotos e, a emissão de gases quando queimados indevidamente, problemas estes, derivados em virtude de sua baixa degradabilidade, têm desafiado a comunidade científica a buscar novas alternativas para tentar minimizar os danos causados por esses materiais. Uma alternativa aos polímeros convencionais são os polímeros biodegradáveis, que tem alcançado posição de destaque [1].

A produção de plásticos como o polietileno, polipropileno, poliestireno etc. pode ser realizada através de tecnologias que permitam a utilização do polímero para sua adequada finalidade e que, simultaneamente, reduzam os danos ambientais quando estes se degradam. Os plásticos, geralmente, se dividem em duas categorias: os plásticos biodegradáveis, que são produzidos a partir de matéria-prima biológica como trigo, milho e amido e os plásticos convencionais, que são produzidos a partir da nafta do petróleo. Existem, atualmente, os chamados plásticos verdes, cuja sua fabricação é realizada a partir da cana-de-açúcar, plásticos que não são biodegradáveis, porém produzidos a partir de uma fonte renovável de energia, diferentemente dos plásticos convencionais derivados do petróleo. Uma desvantagem da fabricação do plástico verde é que a cada dia devemos utilizar bens escassos na terra como terra fértil para produção da cana-de-açúcar e água potável. E surge, ainda, uma classe de polímeros denominada oxibiodegradável que será discutida posteriormente.

De modo geral, considera-se que polímeros produzidos a partir de materiais de fonte renovável, o caso dos produtos responsáveis pela produção dos plásticos biodegradáveis, são ambientalmente sustentáveis e se dispostos apropriadamente, podem reduzir consideravelmente o impacto ambiental gerado. Como exemplo, entupimento de esgotos, visto que eles podem ser descartados juntamente com materiais orgânicos sendo, portanto, utilizados na fabricação de adubo, fato que não ocorre com polímeros fabricados a partir de fonte não renovável.

Os polímeros podem ser degradados tanto por ação de fatores químicos ou físicos, sendo, nesses casos, um processo abiótico, ou por ação de microrganismos, processo chamado de biótico. Polímeros formados por hidrocarbonetos são resistentes ao ataque químico e biológico, assegurando a longevidade e propriedades dos materiais. Por isso, plásticos como o polietileno, que são formados por hidrocarbonetos, demoram centenas de anos para se decomponham, suas propriedades são mantidas oferecendo a esse tipo de material elevada resistência a ataques químicos e biológicos.

Atualmente, existe uma nova classe de polímeros, conhecidos como oxibiodegradáveis. Nesses polímeros, um aditivo pró-degradante é adicionado ao polímero com a finalidade de diminuir o tempo de degradação do plástico de centenas de anos para meses, as substâncias adicionadas à cadeia polimérica propiciam a quebra da cadeia em fragmentos menores, os quais possuem grupos oxigenados que podem ser biodegradados por um grande número de enzimas. Geralmente, o emprego desses agentes pró-degradantes se refere a uma mistura polimérica que pode conter metais como Co, Ce, Fe, Mn, entre outros [3, 4, 5]. O processo de degradação ocorre em três estágios: I) a cadeia polimérica é quebrada pela ação da radiação UV, do calor ou de tensões mecânicas; II) os fragmentos da cadeia polimérica reagem com oxigênio tornando-se passíveis de serem umedecidos por água; III) essas moléculas podem ser biodegradadas, ou seja, convertidas em CO₂, água e biomassa microbiana. Esse processo chama-se oxibiodegradação [6]. As reações 1 e 2 mostram o processo de oxibiodegradação.





Atualmente há uma grande preocupação com os produtos de degradação dos polímeros aditivados, principalmente no que concerne a danos ambientais que os mesmos podem provocar. Especula-se que, durante o processo de degradação desses polímeros, substâncias tóxicas possam ser geradas e liberadas para o meio-ambiente. Além disso, como os aditivos são a base de metais, que podem se acumular e contaminar o solo causando mais um impacto ao meio ambiente sendo, portanto, muito importante avaliar o teor de metais nessa classe de polímeros.

Outro tipo de polímero recentemente inserido no mercado são os chamados plásticos verdes, produzidos a partir de uma matéria-prima renovável, a qual, no caso do Brasil, é a cana-de-açúcar. Este tipo de plástico vem sendo muito utilizado na fabricação de sacolas de supermercados, assim como, em embalagens de alimentos.

O plástico verde é produzido a partir do bioetanol, que é obtido a partir da fermentação de açúcares, que podem ser obtidos diretamente de plantas como a cana-de-açúcar ou indiretamente pela hidrólise do amido. A principal etapa do processo de fabricação do plástico verde é transformar o bioetanol em etileno, como mostra a Figura 1.1, através de uma reação de desidratação, sendo o etileno produzido pela simples remoção de uma molécula de água. Essa reação de desidratação ocorre com a utilização de catalisadores sólidos tais como zeólitas, alumina, sílica-alumina entre outros [7]. Após a obtenção do etileno, ocorre a produção do polietileno através de uma reação de polimerização bem conhecida.

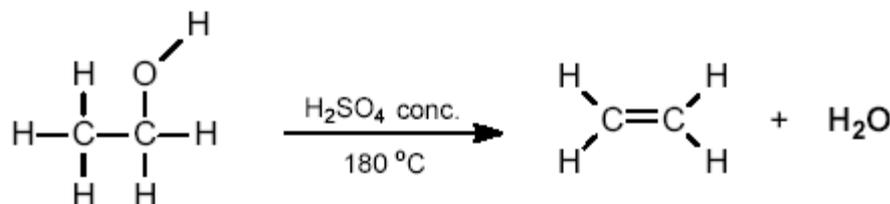


Figura 1.1. Reação de produção do etileno a partir do etanol.

Segundo a empresa Braskem, grande produtora do plástico verde, uma grande vantagem da produção do polietileno verde é que a cada tonelada de polietileno verde produzido, em torno de 2 a 2,5 toneladas de CO₂ são capturados e fixados, o que reduz as emissões dos gases do efeito estufa [8].

A importância do presente trabalho está relacionada com o grande impacto ambiental gerado pelo acúmulo de plásticos no mundo moderno. Indiscutivelmente, a degradabilidade de um polímero como o polietileno, que pode demorar centenas de anos, devido as suas propriedades químicas, faz com que a comunidade científica busque alternativas para acelerar o processo de degradação dessa cadeia polimérica. Portanto, este trabalho visa realizar a caracterização de sacolas plásticas utilizadas como embalagem utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), análise exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Neste estudo foram analisadas, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória três tipos de sacolas plásticas, as convencionais, provenientes da nafta, as sacolas cuja matéria-prima seria de uma fonte renovável de energia (cana-de-açúcar), por isso chamadas de plástico verde e as chamadas oxibiodegradáveis, sacola onde se adiciona um aditivo pró-degradante. Oito amostras foram analisadas, três das quais eram provenientes da nafta, duas do etanol e três do tipo oxibiodegradáveis. Considerando-se o exposto acima, este trabalho propõe a caracterização de sacolas plásticas através da determinação de elementos potencialmente tóxicos e de testes de estabilidade térmica. A toxicidade do Cd, Cr, Pb e Sb já é bastante relatada na literatura, por isso seu estudo é de vital importância no assunto relacionado a sacolas utilizadas como embalagens, e com o objetivo de investigar as propriedades térmicas das amostras, foram realizadas análises térmicas, para poder verificar se diferentes matérias-primas ou aditivação de componentes químicos (para diminuir o tempo de degradabilidade) iriam influenciar a estabilidade térmica do polímero analisado.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho é realizar a caracterização de sacolas plásticas através da determinação de elementos potencialmente tóxicos e análises térmicas. Para tanto, oito amostras de plástico, três provenientes da nafta, duas do etanol (cana-de-açúcar) e três oxibiodegradáveis foram analisadas. Para a determinação dos elementos antimônio, cádmio, chumbo e cromo foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite empregando a análise direta de amostras sólidas. Para as análises térmicas, foram empregadas as técnicas termogravimétricas e calorimetria diferencial exploratória a fim de avaliar a estabilidade térmica do polímero e seu ponto de fusão.

2.1. Objetivos Específicos

i) Determinação de Pb e Cd por espectrometria de absorção atômica de fonte de linha com forno de grafite e análise direta de sólidos (SS.GF.AAS).

ii) Determinação de Sb e Cr por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite e análise direta de sólidos (HR-CS SS GF AAS).

iii) Análises térmicas: análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) para verificar a estabilidade térmica do polímero e identificar seu ponto de fusão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Espectrometria de Absorção de Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS), atualmente, é uma técnica largamente utilizada para a determinação de metais nos mais diferentes tipos de amostras. Desenvolvida por Alan Walsh, em 1952, quando ele concluiu que fontes de emissão de linha, com as linhas mais estreitas possíveis, seriam necessárias para realizar medidas de AAS, uma vez que os espectrômetros da época não possuíam resolução suficiente para operarem com fontes contínuas de radiação. A alta seletividade, exatidão, precisão, facilidade operacional e o baixo custo são fatores que contribuem para a utilização dessa técnica.

O princípio da técnica está baseado no fato de que átomos no estado gasoso e fundamental podem absorver energia radiante, comprimento de onda específico, sendo que, geralmente, esse comprimento de onda é o mesmo onde esses átomos emitiriam se fossem para níveis de maior energia. Então, se a luz com comprimento de onda específico passar por uma chama, que contém os átomos no estado gasoso, uma parte dessa luz será absorvida, sendo essa absorção proporcional ao número de átomos na chama [9].

Os equipamentos utilizados em AAS com fontes de linha (LS AAS) consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir apenas radiação com pequena largura, específica para cada elemento, chamadas lâmpadas de cátodo oco. Através da LS AAS tem-se uma técnica altamente seletiva e o uso de monocromadores de alta resolução é desnecessário. Como vantagens da utilização da LS AAS pode-se citar: desenho simples e barato, alta seletividade e especificidade, minimização de interferências espectrais ocasionadas por sobreposição de linhas de outros elementos e a tolerância relativamente alta da

chama e de atomizadores eletrotérmicos, com forno de grafite, frente a constituintes da matriz. Entre as desvantagens, a mais citada é o fato de se poder realizar a medida apenas de um elemento por vez, isto é, a técnica é monoelementar, e a necessidade de se ter uma lâmpada para cada elemento que se for realizar a análise. A maior limitação da LS AAS é o fato da absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais estreitos, fato que reduz consideravelmente as informações sobre o ambiente espectral [10].

Por outro lado, os equipamentos com fonte contínua são constituídos de uma lâmpada de arco curto de xenônio que opera com uma potência de 300 W e emite radiação contínua na faixa entre 190 e 850 nm. Além disso, o equipamento é composto por um monocromador de alta resolução, detector e atomizador. O primeiro equipamento com uma fonte contínua de radiação foi descrito em 1996. A configuração do equipamento é mostrada na Figura 3.1.

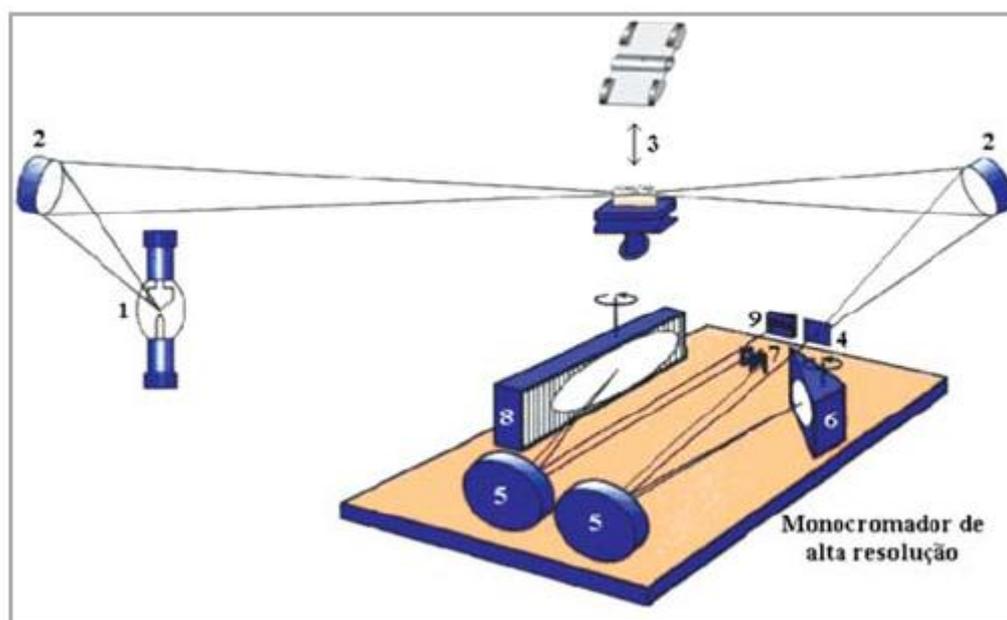


Figura 3.1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Tem-se: (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos focalizadores, (3) atomizador, (4) fenda de entrada, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária ajustável, (8) rede echelle e (9) detector CCD

A radiação proveniente da lâmpada de arco curto de xenônio é dirigida para o duplo monocromador de alta resolução denominado DEMON, incidindo em um prisma e

em uma rede de difração *echelle*. A função do prisma é selecionar o espectro de interesse enquanto a rede *echelle* fornece a alta resolução, de aproximadamente 2 pm por *pixel* (unidade fotossensível do detector) em 200 nm. E no final, após a separação das linhas, a radiação atinge o detector. Como vantagens da utilização da HR-CS AAS (espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua), podemos citar o uso de uma única fonte de radiação, capacidade de se realizar determinações multielementares (desde que os analitos tenham linhas próximas, dentro da mesma janela analítica), toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, melhor desempenho analítico para a determinação de elemento traço em matrizes complexas, correção automática para todos os eventos contínuos, correção simultânea do fundo próximo a linha analítica [10].

Com relação aos atomizadores, os mais utilizados na AAS são a chama ou o forno de grafite. Na espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), o atomizador é uma chama formada pela combinação de diferentes gases combustíveis e oxidantes, sendo que a combinação mais comum é uma mistura de acetileno e ar que produz uma chama com temperatura aproximada de 2100 a 2400 °C. Nessa técnica as amostras, líquidas ou em suspensão, são aspiradas para o atomizador onde ocorre a combustão. As chamas emitem luz cuja intensidade deve ser subtraída do sinal total para se obter o valor correspondente ao sinal do analito. Na espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, GF AAS, a amostra é inserida no forno de grafite com aquecimento eletrotérmico e submetida a um programa de aquecimento otimizado, com o objetivo de eliminar a matriz da amostra e atomizar todo o analito. Na GF AAS a amostra (líquida ou sólida) é injetada numa plataforma, que é aquecida pela radiação vinda da parede do forno e a vaporização não ocorre até que a parede do forno atinja uma temperatura constante. Um forno de grafite oferece uma sensibilidade maior que a chama e a quantidade de amostra necessária para a realização da análise é menor.

Algumas comparações entre as técnicas podem ser feitas considerando esses atomizadores. A GF AAS apresenta limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza melhores que a F AAS. Essa melhora no limite de detecção se deve ao maior tempo de permanência do analito no atomizador e maior percentagem de

atomização da amostra introduzida, enquanto 100% da amostra é atomizada na GF AAS, apenas 5% da solução aspirada chega à chama na F AAS [11].

Na GF AAS, o programa de temperatura permite a separação do analito e dos demais componentes da amostra antes da atomização, sendo requeridas elevadas temperaturas de pirólise para eliminar efetivamente a matriz e interferentes da amostra. Essa temperatura máxima que pode ser atingida, para que não se perca o analito através de volatilização, é determinada através de curvas de pirólises. Para que toda matriz seja eliminada, muitas vezes é necessário o emprego de temperaturas mais elevadas de pirólise, as quais podem superar a temperatura de volatilização do analito. Nesses casos é necessário o emprego de modificadores químicos, que são compostos que tem a finalidade de estabilizar termicamente o analito ou eliminar a matriz, com isso se pode utilizar temperaturas de pirólise mais elevadas, ou podem se combinar com a matriz, eliminando interferentes [12,13].

A técnica de GF AAS permite a análise direta de amostras sólidas, dispensando a etapa de pré-tratamento da amostra, que demanda tempo, risco de perda de analito e contaminação, utilização de grandes quantidades de reagentes, tornando-se uma etapa crítica, principalmente no caso de amostras de polímeros [14]. Na análise direta de amostras sólidas, a amostra é pesada em uma microbalança e transferida para dentro do forno com o auxílio de um amostrador especial. O único tratamento realizado nas amostras é a redução do tamanho das partículas.

Nesse trabalho, os métodos desenvolvidos por Duarte *et al.* [15,16], foram empregados para a determinação de Pb e Cd [15] por SS-GF AAS e Cr e Sb por HR-CS-GF-AAS [16], onde os detalhes do estudo de modificador químico, mistura de Pd/Mg, assim como otimização das temperaturas de pirólise e atomização, são devidamente explicados. Chumbo e cádmio são elementos que, por serem voláteis, requerem o uso de modificador químico para serem estabilizados termicamente.

3.1.1. Determinação de Elementos Traços em Polímeros

Diferentes técnicas analíticas vêm sendo empregadas para a determinação de metais em polímeros, tais como, espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) [17-18], AAS [15-18], espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [16] e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP – MS) [19,20,21].

A técnica de XRFS tem como vantagem a possibilidade de uma análise direta de materiais sólidos sem realizar um pré-tratamento da amostra, porém sua aplicação é limitada devido à necessidade de materiais certificados para calibração o que a torna uma técnica de alto custo [22]. As técnicas com plasma indutivamente acoplado envolvem amostras líquidas ou dissolvidas, requerendo, então, um tratamento prévio de decomposição das amostras, o que pode comprometer os limites de detecção [22,23]. A espectrometria de absorção atômica vem sendo utilizada como uma excelente alternativa para a determinação de elementos traço, por causa da possibilidade de análise direta de sólidos e por sua alta sensibilidade, com limites de detecção na faixa de ng kg^{-1} a $\mu\text{g kg}^{-1}$ e ser extremamente tolerante a matrizes complexas [24].

Cadore *et al.* realizaram uma revisão abordando as técnicas de espectrometria de emissão e absorção atômica para a determinação de constituintes inorgânicos em materiais poliméricos, técnicas de amostragem sólida e digestão também foram tratadas nesse trabalho [25]. A seguir são apresentados artigos que abordam o tema determinação de elementos traço em matrizes poliméricas.

Ernst *et al.*[17] realizaram a determinação de Pb, Cd e Sb em resíduos plásticos de equipamentos eletrônicos por F AAS, ICP OES e XRFS. A digestão das amostras para F AAS e ICP OES foi realizada utilizando o método de Kjeldahl (utiliza $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$) e digestão assistida por radiação de microondas (utiliza $\text{HBF}_4 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{HNO}_3$). Através da F AAS obtiveram-se os melhores limites de detecção (LOD) para o Cd e Pb (2 e $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$) e para o Sb ($7,9 \mu\text{g g}^{-1}$) através da XRFS. Chumbo, cádmio e antimônio foram quantificados pelas diferentes técnicas e indicaram a presença desses elementos em todas as amostras.

A determinação de Ag em amostras poliméricas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação de laser (LA – ICP – MS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite por amostragem sólida (SS – GF AAS) e XRFS foi realizada por Schrijver *et. al.*[18] com a finalidade de compará-las. A SS – GF AAS mostrou-se ser a técnica mais rápida e permitiu uma acurada determinação de Ag em polímeros utilizando calibração *versus* soluções padrão aquosas.

Santos *et al.* [26] determinaram, usando GF AAS, Cd, Cr, Pb e Sb em amostras de plásticos de computadores e telefones celulares. As amostras foram digeridas em um DGT Plus forno de microondas, processo onde foi pesado cerca de 100 mg de amostra e após adicionado HCl e H₂SO₄. A otimização do método foi realizada através da construção de curvas de atomização e pirólise. A mistura 50 µg NH₄H₂PO₄ + 3 µg de Mg (NO₃)₂ foi empregada como modificador químico para a determinação de Cd e Pb enquanto 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂ foi utilizado para Sb. As massas características (mo) foram 1,9 pg para Cd, 32,3 pg para Pb, 54,1 pg para Sb e 9,1 pg para Cr. Os resultados do trabalho indicaram a presença de Cd, Cr Pb e Sb em todas as amostras investigadas. Os intervalos de concentração para Cd, Cr e Pb foram 5-525, 51-611 e 30-458 mg kg⁻¹, respectivamente enquanto Sb foi de 0,2-1,65% indicando a adição de aditivos na matriz polimérica.

Dalmolin [27] utilizou as técnicas de AAS e ICP OES para a determinação de metais nas amostras de filmes de polietileno. A autora encontrou metais como Ca, Co, e Mg, nas respectivas concentrações: 534 ppm, 81 ppm e Mg 65 ppm. Os metais cálcio e magnésio são os aditivos comumente utilizados para neutralizar a acidez catalítica produzida durante o processo de polimerização. Outros metais, Al, Fe, Na e Zn, também foram detectados, porém em concentrações bem menores. Segundo a autora esses metais são provenientes, principalmente, da máquina de processamento.

Utilizando a técnica F AAS, Fernandes [6] quantificou os principais elementos químicos presentes no aditivo oxibiodegradável em amostras de poliestireno aditivado. Pela análise dos resultados, o autor observou que houve a

presença de Co_2O_3 no aditivo e nas amostras de poliestireno, óxido este que não é relatado na literatura como aditivo pró-degradante.

Pujol *et al.* [28] quantificaram metais em sacolas plásticas utilizando espectrometria de absorção atômica. As amostras foram divididas em grupos, sendo o primeiro grupo formado por sacolas do tipo compostáveis, feitas a partir de um material polimérico elaborado com uma fonte renovável de energia, como o milho, por exemplo e, os outros três grupos, todos de sacolas plásticas formadas por polietileno, mudando apenas a aparência das sacolas. Através da AAS foi possível detectar e quantificar os metais: Fe, Zn, Cu, Ni, Cr e Pb. Cabe ressaltar que o Cd ficou abaixo do limite de detecção.

Duarte *et al.* [15,16] empregaram a análise direta de sólidos por SS-GF AAS para a determinação de Pb e Cd em material plástico de lixo eletrônico e HR-CS SS-GF AAS para a determinação de Cr e Sb. Esses métodos foram aplicados nesse trabalho para determinar esses quatro elementos nas amostras de sacolas plásticas convencionais, oxibiodegradáveis e plástico verde. O estudo de modificador químico, bem com as curvas de pirólise e atomização são devidamente detalhados nos trabalhos propostos pelos autores. Os parâmetros de mérito para Cd encontrados pelos autores foram: LOD= $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$, limite de qualificação (LOQ)= $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, limites calculados para 3,0 mg de amostra e $m_0= 0,4 \text{ pg}$. Para Pb LOD= $22 \mu\text{g kg}^{-1}$, LOQ= $72 \mu\text{g kg}^{-1}$ calculados para 1,5 mg de amostra e $m_0= 10 \text{ pg}$. Para Sb LOD= $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, LOQ= $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$, limites calculados para uma massa de amostras de 1,5mg e $m_0= 35 \text{ pg}$. Para Cr LOD= $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, LOQ= $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $m_0= 62 \text{ pg}$ sendo esses limites calculados para uma massa de 2,0 mg de amostra. Os autores utilizaram padrões aquosos para construir a curva de calibração e material de referência certificado de polietileno para verificar a exatidão do método.

Janssen *et al.* [29] determinaram Pb, Cr, Cu e Ni em polietileno utilizando a técnica de SS-GF AAS. Massas em torno de 1 mg de polietileno foram pesadas em microbalança sem tratamento prévio, diretamente em uma plataforma de grafite. Foram encontradas significativas percentagens dessas espécies no polietileno: 0,2% para Pb; 0,03% Cr; 0,05% Cu e 0,06% Ni.

Resano *et al.* [30] utilizaram a SS-GF AAS para a determinação de fósforo em amostras de polietileno e polipropileno, com diferentes níveis do analito em sua composição. Os problemas para a determinação de P por GF AAS foram contornados com o uso de modificador químico a base de Pd/ácido ascórbico. Nesse método, as amostras foram cortadas com faca de cerâmica e introduzidas no forno na forma de uma suspensão com o modificador químico. Outras técnicas foram utilizadas para comparar os resultados.

A determinação de Pd através da amostragem de sólidos em GF AAS foi realizada por Resano *et al.* [31] em amostras poliméricas. O polímero “Carilon” apresenta Pd em função desse metal ser utilizado como catalisador no processo de produção, por isso, a presença de Pd no produto final precisa ser controlada. Através de soluções padrão aquosas, os autores realizaram a calibração e verificaram que a matriz era removida usando temperaturas de pirólise de 1200 °C e temperaturas de atomização de 2400 °C. Com essa otimização, não houve perdas de Pd e ele foi determinado sem efeitos de matriz. Os resultados foram concordantes com os obtidos pela dissolução da amostra e análise por GF AAS.

3.2. Análises Térmicas em Polímeros

Na literatura, há diversos trabalhos relatando análises térmicas em polímeros. Entre as análises térmicas mais comuns estão a TGA (Termogravimetria) e a análise calorimétrica diferencial (DSC), foco desse trabalho que visa caracterizar amostras de polietileno utilizadas como embalagens.

Causin *et al.* [32] utilizaram além da espectroscopia de infravermelho, DSC para caracterizar sacolas plásticas de polietileno. A justificativa desse trabalho era o fato das sacolas plásticas serem utilizadas por traficantes, em uma região da Itália, para embalar pequenas quantidades de drogas ilícitas. Foram analisadas 50 sacolas plásticas coletadas em centros comerciais de Veneza. O programa de aquecimento criado foi de 10 a 200 °C visando observar o ponto de fusão do polímero. Para a calibração do equipamento, foi utilizado o Índio (In) de alta pureza. Com a finalidade de diminuir os erros, as análises foram feitas com cinco repetições para um grupo de amostras e o desvio padrão foi calculado chegando a um valor de 3% para

entalpia associado a endotérmicos e 2% para entalpia de cristalização. Das cinquenta amostras analisadas, 16 eram coloridas em tons que eram facilmente distinguíveis a olho nu. A aparência do filme (brilhante ou fosco) foi observada, juntamente com recursos como cortes, dobras, perfurações ou selos. Apenas um saco era texturizado. Segundo os autores, estas análises são as mais solicitadas pelos tribunais italianos, porque elas podem relacionar um traficante que preparou e embalou a droga em doses individuais para usuários. E a caracterização das sacolas plásticas pode, inclusive, auxiliar na reconstrução da dinâmica do tráfico internacional de drogas.

Dobkowski [33] utilizou análises térmicas, DSC e TGA, para caracterizar materiais poliméricos. O objetivo do autor era realizar uma comparação entre a estabilidade térmica de diferentes polímeros e ter uma previsão do tempo de vida desses materiais. Entre os polímeros analisados estava o polietileno de alta densidade. Pela análise da TGA, o autor observou que a estabilidade térmica do bisfenol no policarbonato é relativamente maior que a no PVC. Para DSC, um instrumento foi utilizado para as determinações do tempo de indução de oxigênio (OIT) de materiais de polietileno modificados e não modificados quimicamente, para diferentes taxas de aquecimento: 190 a 220 °C, 180 a 210 °C e 210 a 240 °C. Pela análise dos resultados, o autor pode concluir que o tempo de vida de um material polimérico pode ser razoavelmente previsto.

Gajdos *et al.* [34] utilizaram DSC para realizar a caracterização de embalagens de alimentos. Para esta finalidade, polietileno, polipropileno e polipropileno co-extrudada foram estudados. As permeabilidades dos polímeros ao oxigênio e ao nitrogênio foram medidas a diferentes temperaturas, utilizando método manométrico. As constantes de difusão, permeabilidade e solubilidade foram também calculadas quando as temperaturas e entalpias de mudança de fase foram determinadas utilizando a análise térmica DSC. Para a análise térmica, as amostras foram recortadas em pequenos disco de 7 mm de diâmetro e prensados em painéis de alumínio. Foi evitado o contato da amostra com o ar e com a umidade. As amostras foram aquecidas a partir de 40 °C a 200 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ seguido por um passo isotérmico a 200 °C durante 1-10 min, em seguida, continuou a uma velocidade de varredura negativa de 210°C min⁻¹ até que a temperatura

inicial foi alcançada. Todos os experimentos foram realizados sob purga de nitrogênio. Segundo os autores, as medições de DSC resultaram na determinação das temperaturas de entalpias de mudança de fase do polímero. Os polímeros testados apresentaram estabilidade estrutural grande para temperaturas de até 200 °C.

Sajwan *et al.* [35] compararam o comportamento térmico, por DSC, de 28 amostras de polietileno de alta densidade, fornecido por treze fabricantes da Índia. Como justificativa do trabalho, os autores argumentaram que laboratórios de criminalística ou forense trabalham com pequenas quantidades de amostra para determinar o tipo de material e seu fabricante para fins de investigação e provas de um crime. Nesse estudo, as 28 amostras do polietileno foram analisadas numa faixa de temperatura até 300 °C com velocidade de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O pico encontrado para as amostras é típico do polietileno de alta densidade, com uma região endotérmica. As temperaturas de fusão encontradas estão de acordo com a literatura para o polietileno, essa temperatura fica em torno de 127,9 °C. Os resultados mostraram que apesar da temperatura de fusão e a temperatura de fusão extrapolada serem diferentes para as amostras, elas estão de acordo com a literatura. Essa diferença se deve a diferente cristalinidade das amostras, que é explicado pelo processo produtivo usado pelo fabricante. Com base nos dados obtidos de DSC, conclui-se que é possível diferenciar as amostras o que pode ser útil para um laboratório forense.

Wong *et al.* [36] estudaram as características térmicas de misturas binárias de polipropileno e polietileno através de DSC e TGA. Usando a DSC, a investigação do trabalho destinava-se a revelar os efeitos de diferentes proporções de misturas de polipropileno e polietileno na fusão e o comportamento de cristalinidade no sistema, enquanto a aplicação da TGA era estudar as características de degradação das misturas em termos de seu tempo de indução. Uma equação empírica foi proposta nesse trabalho, comprovando um meio conveniente para a estimativa da percentagem de cristalinidade global de um sistema de PP/PE. Através da TGA, observou-se que o efeito da temperatura sobre o tempo de indução segue a tendência da equação de Arrhenius. Para as análises da DSC, foi pesado cerca de $10 \pm 0,5$ mg de amostra de polímero e mantida a 30°C

durante 5 minutos antes do aquecimento a 200°C a uma taxa de 10°C por minuto. Para as análises de TGA, quatro temperaturas de ensaio foram estudadas, 225, 250, 275 e 300 ° C. Assim que uma amostra do polímero atingiu a temperatura de teste desejada, foi então mantida a essa temperatura durante 20 min. O peso da amostra, tal como uma função do tempo durante estes 20 min foi medido pelo TGA.

Kloss [37] realizou a síntese e a caracterização de poliuretanos, que é um polímero biodegradável. A análise termogravimétrica foi realizada com 30 mg de amostra, sob atmosfera de nitrogênio e com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a 600 °C. As análises de DSC foram realizadas em cápsulas de alumínio e fluxo de nitrogênio de 15 mL min⁻¹. Uma massa de 5 mg de amostra foi submetida ao seguinte programa: i) aquecimento da temperatura ambiente até 80 °C; ii) isoterma por 3 minutos; iii) resfriamento até 50 °C, onde a curva de cristalização foi registrada; iv) isoterma por 3 minutos; v) aquecimento até 80 °C. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram iguais: 10 °C min⁻¹.

Cabral [38], visando a utilização de poliuretanos na área cardiovascular, realizou a síntese e sua caracterização. Para as análises termogravimétricas a autora variou a temperatura desde a ambiente até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. Pela análise dos seus resultados, os materiais sintetizados obtiveram uma temperatura inicial de degradação térmica, variando entre 201 a 253 °C, com valores similares ao encontrados na literatura que descreve essa degradação de poliuretanos à base de policaprolactona em torno de 200 °C (Fiorio, 2009). A temperatura final de degradação variou entre 363 a 450 °C, com perda de massa total acima de 90%. As análises de DSC foram realizadas em um intervalo de temperatura de -90 a 200 °C para os poliuretanos e um intervalo de -90 a 400 °C para os materiais comerciais, com uma variação de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Os poliuretanos sintetizados apresentaram valores de T_m variando entre 38 e 53 °C, similares aos encontrados na literatura que são entre 30 e 55 °C (Gorna, 2002).

Dalmolin [27] avaliou o grau de cristalinidade por DSC de polietilenos contendo aditivos pro - degradantes. As amostras foram analisadas com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, no intervalo de 20 a 150 °C. A autora utilizou a norma

técnica ASTM D 3418-03. As temperaturas de fusão e de cristalização do polietileno da sacola plástica foram de 129,19 e 119,27 °C, respectivamente. O percentual de cristalinidade obtido foi de 60%.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Determinação de metais por GF AAS

Para a determinação de cádmio e chumbo utilizou-se um método previamente desenvolvido por Duarte *et al.* [15]. As medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica ZEE nit 650P (Analytik Jena, Alemanha) com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando-se um campo eletromagnético de 0,8 T. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (NARVA G.L.E, Berlim, Alemanha) de cádmio e chumbo como fontes de radiação, com corrente de 2,5 mA para Cd e 6,0 mA para Pb. As linhas analíticas de 228,8 nm para Cd, 283,3 nm para Pb foram utilizadas, as duas com fenda espectral de 0,8 nm. Já para determinação dos elementos Cr e Sb, um método também previamente desenvolvido por Duarte *et al.* [15] foi utilizado, porém, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Alemanha). As linhas analíticas de 357,869 nm para Cr, 217,581 nm para Sb foram utilizadas.

Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos e plataformas de grafite para análise de amostras sólidas, ambos recobertos piroliticamente (Analytik Jena, Alemanha). A pesagem da massa das amostras foi realizada através de uma micro-balança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha), diretamente sobre a plataforma. Uma pinça pré-ajustada, um acessório da análise direta manual SSA 5 (Analytik Jena, Alemanha), foi utilizada para inserir a plataforma no tubo de grafite.

Os programas de aquecimento para os quatro elementos são apresentados na Tabela 4.1. O argônio, com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo, Brasil), foi utilizado como gás de purga com fluxo de 2,0 L min⁻¹ durante todas as etapas do programa de aquecimento, exceto na atomização, na qual foi

interrompido. A absorvância integrada, ou seja, a área do pico foi utilizada exclusivamente para a avaliação do sinal.

Tabela 4.1. Programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cádmio, chumbo, antimônio e cromo em amostras de polímeros.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C s ⁻¹) | Patamar (s) |
|------------|--|--|---|
| Secagem 1 | 110 | 10 | 20 |
| Secagem 2 | 150 | 10 | 20 |
| Pirólise | 700 ^a , 1000 ^b , 1300 ^c , 1500 ^d | 50 ^a , 300 ^b , 50 ^c , 100 ^d | 40 ^a , 30 ^b , 40 ^c , 40 ^d |
| Atomização | 1500 ^a , 2200 ^b , 2200 ^c , 2600 ^d | FP ^a , 1000 ^b , FP ^c , 3000 ^d | 6 ^a , 5 ^b , 6 ^c , 2 ^d |
| Limpeza | 2400, 2600 ^d | 1000 | 4 |

Condições para ^acádmio, ^bchumbo, ^cantimônio e ^dcromo

4.1.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Água destilada e deionizada com resistividade específica de 18 MΩ cm, a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), foi utilizada para o preparo das soluções padrão. O HNO₃ (Merck, Alemanha), utilizado para o preparo das soluções padrão aquosas, foi previamente purificado por destilação. Os frascos e vidrarias foram mantidos durante 24h em banho de HNO₃ 1,4 mol L⁻¹ e enxaguados com água Milli-Q antes do uso.

As soluções padrão de trabalho foram preparadas através de uma série de diluições a partir das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ (Specsol, Brasil) de Cd, Pb, Sb e Cr resultando em uma massa de Cd, no forno, no intervalo de 9,13 a 180 pg, a massa de Pb, no intervalo de 0,069 a 3,0 ng, a massa de Sb 0,123 a 2,0 ng e a massa de Cr 18,57 a 300 pg.

O modificador químico foi preparado a partir da mistura da solução estoque de paládio e magnésio nas concentrações 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ Pd em 15 % (v/v) HNO₃ (Merck, Alemanha), 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ Mg em 17% (v/v) HNO₃ (Merck, Alemanha) e Triton X-100 (Union Carbide). A concentração final do modificador

químico foi de $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Pd} + 0,3 \text{ g L}^{-1} \text{ Mg} + 0,05\% \text{ (v/v) Triton X-100}$. O emprego do surfactante Triton X-100 diminui a tensão superficial da solução de modificador e confere melhor espalhamento do modificador sobre a amostra sólida. Esse modificador foi empregado em todas as medidas, de amostras e soluções padrão, de Cd, Pb e Sb. Não foi necessário o uso de modificador químico para a determinação de Cr, visto que esse elemento é mais estável termicamente.

4.1.2. Amostras e Preparo das Amostras

Neste trabalho foram avaliadas 8 sacolas plásticas, obtidas em diferentes estabelecimentos comerciais. Três amostras eram do tipo convencional, na qual a matéria-prima é a nafta, duas amostras do chamado plástico verde, provenientes do etanol e três amostras de polímeros oxibiodegradáveis. Para identificação das amostras foram utilizados os códigos: OxA, OxB e OxC, para as amostras cujo polímero era do tipo oxibiodegradável, CA, CB e CC, para as amostras convencionais e PVA e PVB para o plástico verde.

Com o auxílio de um perfurador de papel, as oito amostras de sacolas plásticas foram recortadas em pequenos círculos. Em seguida, auxiliado por uma pinça plástica, as oito amostras foram recortadas com uma tesoura em pequenos pedaços de aproximadamente $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. Teve-se o cuidado de que apenas a parte branca das sacolas fosse recortada para que nenhum resquício de tinta dos logotipos das empresas das quais as sacolas foram obtidas pudesse interferir no resultado da análise. A tesoura foi lavada com água proveniente de sistema Milli-Q, cada vez que se mudava a amostra.

A solução de modificador químico foi pipetada diretamente sobre as amostras. Após, procedeu-se a medida de Cd, Pb ou Sb de acordo com o programa de aquecimento da tabela 4.1.

A tentativa de realizar moagem das sacolas com um micro moinho foi realizada, porém não obteve-se um resultado positivo. Uma outra alternativa foi colocar nitrogênio líquido nas amostras para tentar enrijecer o polietileno para

posterior moagem, mas também não foi possível realizar o procedimento de moer as o polietileno para posterior análise.

4.1.3. Parâmetros de Mérito

O limite de detecção (LOD) é considerado como sendo a menor quantidade de analito que é significativamente diferente de um branco [39]. Pode ser calculado através da Equação 1: [12]

$$\text{LOD} = 3s / m$$

onde, s é o desvio padrão de 10 medidas do branco e m é o coeficiente angular da curva de calibração, também conhecido como sensibilidade.

O limite de quantificação (LOQ) pode ser definido como a menor quantidade de analito para ser medida com exatidão razoável. Pode ser calculado através da Equação 2:

$$\text{LOQ} = 10 s / m$$

onde, s é o desvio padrão de 10 medidas do branco e m é o coeficiente angular da curva analítica de calibração [40].

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir da técnica de “resposta de massa zero”, onde realiza-se a medida do sinal de absorvância apenas da plataforma vazia. Essa técnica de “resposta de massa zero” foi utilizada pelo fato de ter sido realizada análise direta de sólidos. Por análise direta de sólidos a amostra é pesada diretamente sobre a plataforma em uma micro-balança para posteriormente a plataforma de grafite juntamente com a amostra ser introduzida no forno onde, através do programa de aquecimento otimizado, acontece a medida do sinal de absorvância. Para os analitos Pb, Cd e Sb introduziu-se a plataforma no forno e realizou-se a medida com modificador químico visto que pelo método desenvolvido a presença do modificador era necessária, já para a determinação do Cr apenas a plataforma vazia foi introduzida no forno, visto que o Cr é estável termicamente. Esse procedimento foi repetido 10x, para cada elemento.

A massa característica, m_0 , é definida como sendo a massa necessária de analito para dar um sinal de absorvância integrada de 0,0044 s [41], sendo calculada a partir de uma regra de três, usando os dados de absorvância de um dos padrões empregados na curva de calibração.

4.2. Caracterização por DSC e TGA

Análises térmicas das diferentes amostras de polietileno foram realizadas para avaliação de suas propriedades térmicas. As técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e análise termogravimétrica (TGA), marca *TA Instrument*, modelos *DSC Q20*, e *SDT Q600*. Estas análises foram realizadas para determinação da estabilidade térmica, pela faixa de temperatura em que começam a se decompor, por meio da variação da massa da amostra (Canevarolo, 2007) e para verificação da temperatura de fusão das amostras. As condições de testes estão descritas na norma ASTM D 3418-12 e na literatura [27].

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. Quantificação de Cd, Pb, Sb e Cr por AAS

5.1.1 Chumbo e Cádmiio por LS AAS

A curva de calibração para a determinação de Pb foi construída empregando-se a mistura de Pd/Mg como modificador químico e temperaturas de atomização (Ta) e de pirólise (Tp) de 2200 °C e 1000 °C, respectivamente, conforme descrito previamente. A Figura 5.1 mostra a curva de calibração utilizada para a determinação de chumbo nas amostras de sacolas plásticas.

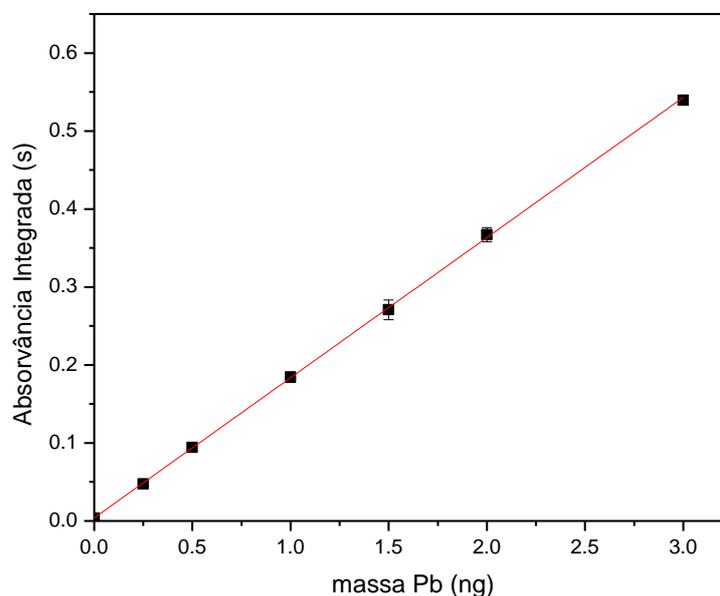


Figura 5.1. Curva analítica para soluções padrão aquosa de chumbo com 5 µg de Pd + 3 µg Mg, como modificador químico. Ta: 2200°C, Tp: 1000°C.

Através da equação da reta obtida com a curva de calibração os parâmetros de mérito puderam ser calculados. A equação $A_{\text{int}} = 0,1797m + 0,0040$, onde **A** é a absorvância integrada (s) e **m** a massa (ng) de chumbo presente, foi

utilizada para se determinar a quantidade de chumbo presente nas amostras. O coeficiente de correlação (R^2) encontrado para essa curva foi de 0,9999. O LOD obtido foi de $0,021 \text{ ng.mg}^{-1}$, o LOQ $0,069 \text{ ng.mg}^{-1}$ e m_0 igual a 24 pg.

Os perfis de absorvância para o Pb, solução padrão e amostra CC são apresentados na Figura 5.2. Através da análise do perfil analítico da amostra CC observa-se que o pico é simétrico, indicando que não há interferência de matriz e nem problemas relacionados à correção de fundo. As demais amostras apresentaram perfis de absorvância parecidos com os da Figura 5.2b, o que demonstra que a análise direta pode ser empregada, livre de problemas de interferência espectral, na determinação de chumbo nesse tipo de amostras.

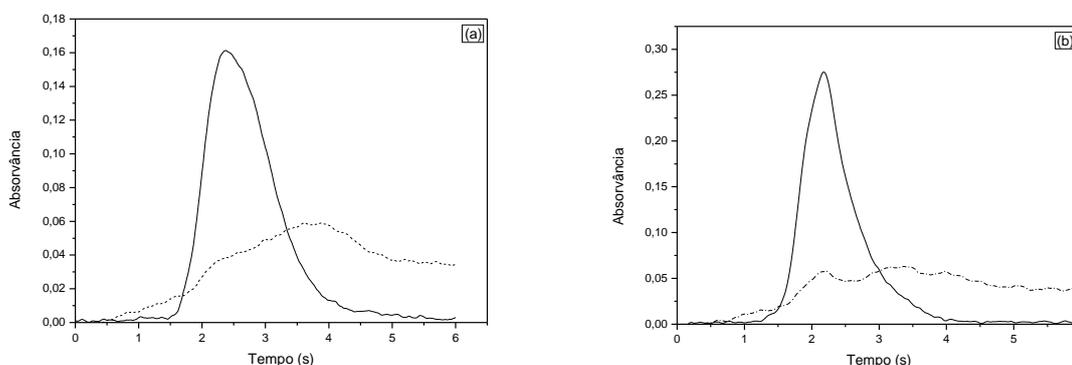


Figura 5.2. Perfis analíticos para chumbo utilizando $10 \mu\text{L}$ de modificador químico $5 \mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg}$, com $T_p 1000^\circ\text{C}$, $T_a 2200^\circ\text{C}$: (a) solução padrão de $1,0 \text{ ng}$ de Pb em $0,014 \text{ M HNO}_3$, (b) amostra CC massa = $1,139 \text{ mg}$, $A_{\text{int}} = 0,23632 \text{ s}$. (—) AA, (---) BG.

A Figura 5.3 mostra a curva de calibração para a determinação de cádmio nas amostras de polímeros. Os parâmetros de mérito foram estabelecidos a partir da equação da reta: $A_{\text{int}} = 0,01793m + 0,00339$, com R^2 obtido de 0,9993. O LOD obtido foi de $2,7 \text{ pg.mg}^{-1}$, o LOQ $9,1 \text{ pg.mg}^{-1}$ e m_0 de $1,2 \text{ pg}$.

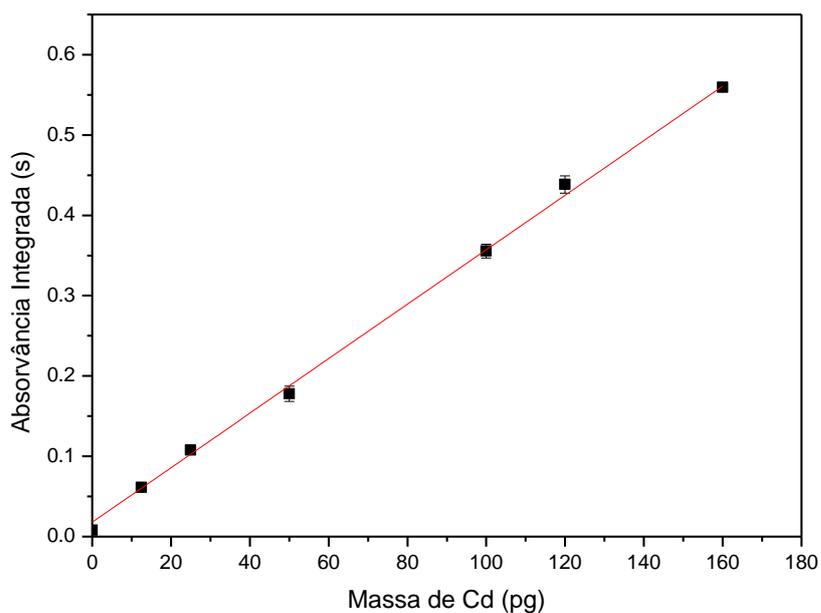


Figura 5.3. Curva analítica para soluções padrão aquosa de cádmio com 5 µg de Pd + 3 µg Mg, como modificador químico. Tp: 700°C Ta: 1500°C.

Os perfis de absorvância para o cádmio em solução padrão aquosa e amostras polietileno de analisadas, são apresentados na Figura 5.4.

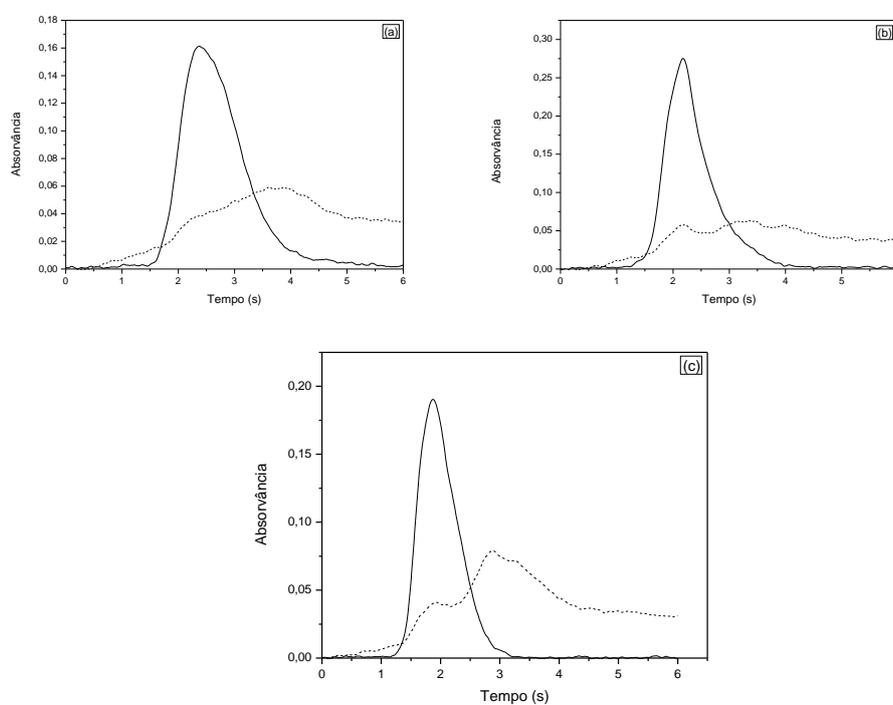


Figura 5.4. Perfis analíticos para cádmio utilizando 10 µL de modificador químico 5 µg Pd + 3 µg Mg, com Tp 700°C, Ta 1500°C: (a) solução padrão de 50 µg de Cd em 0,014 M HNO₃, (b) amostra OxA massa = 1,892 mg, A_{int} = 0,02772 s, (c) amostra CB massa = 1,832 mg, A_{int} = 0,08446 s. (—) AA, (---) BG.

BG.

Assim como o Pb, através da análise dos perfis analíticos, também se observa uma simetria no pico. Não há interferência de matiz e problemas relacionados à correção de fundo.

5.1.2. Antimônio e Cromo por HR-CS GF AAS

Os elementos antimônio e cromo foram determinados por HR – CS GF AAS, conforme descrito no item 4.1. A curva analítica para a determinação de Sb foi construída empregando-se a mistura de Pd/Mg como modificador químico e Temperaturas de Atomização= 2200°C e Temperatura de Pirólise= 1300°C, respectivamente. A Figura 5.5 mostra a curva analítica obtida para a determinação de antimônio nas amostras.

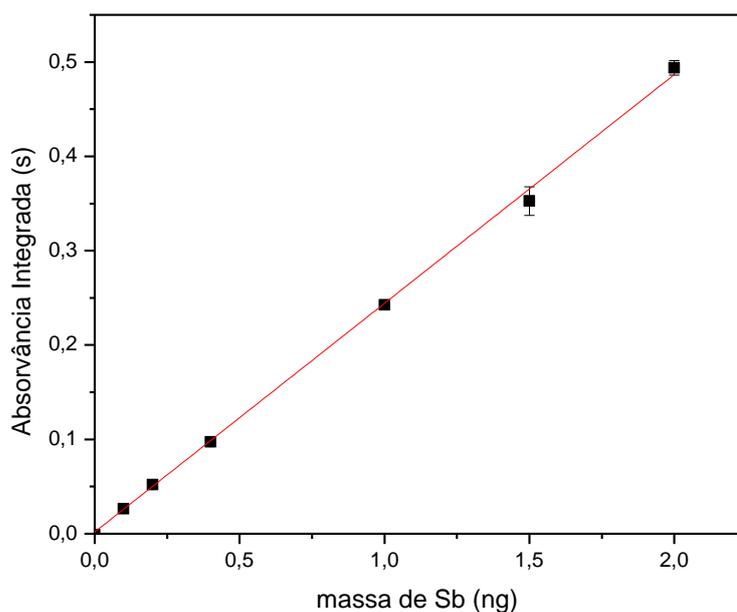


Figura 5.5. Curva analítica para soluções padrão aquosa de antimônio com 5 µg de Pd + 3 µg Mg, como modificador químico. Tp: 1300°C Ta: 2200°C.

Com a curva de calibração obteve-se a equação da reta: $A_{int} = 0,2425m + 0,0018$ e através dela os parâmetros de mérito foram calculados. O LOD obtido foi

de 0,037 ng Sb / mg, o LOQ foi $0,123 \text{ ng.mg}^{-1}$ de Sb amostra. O R^2 foi de 0,9995. A m_0 obtida foi de 18 pg.

A figura 5.6 mostra os perfis de absorvância para antimônio, solução padrão e diferentes tipos de amostras analisadas.

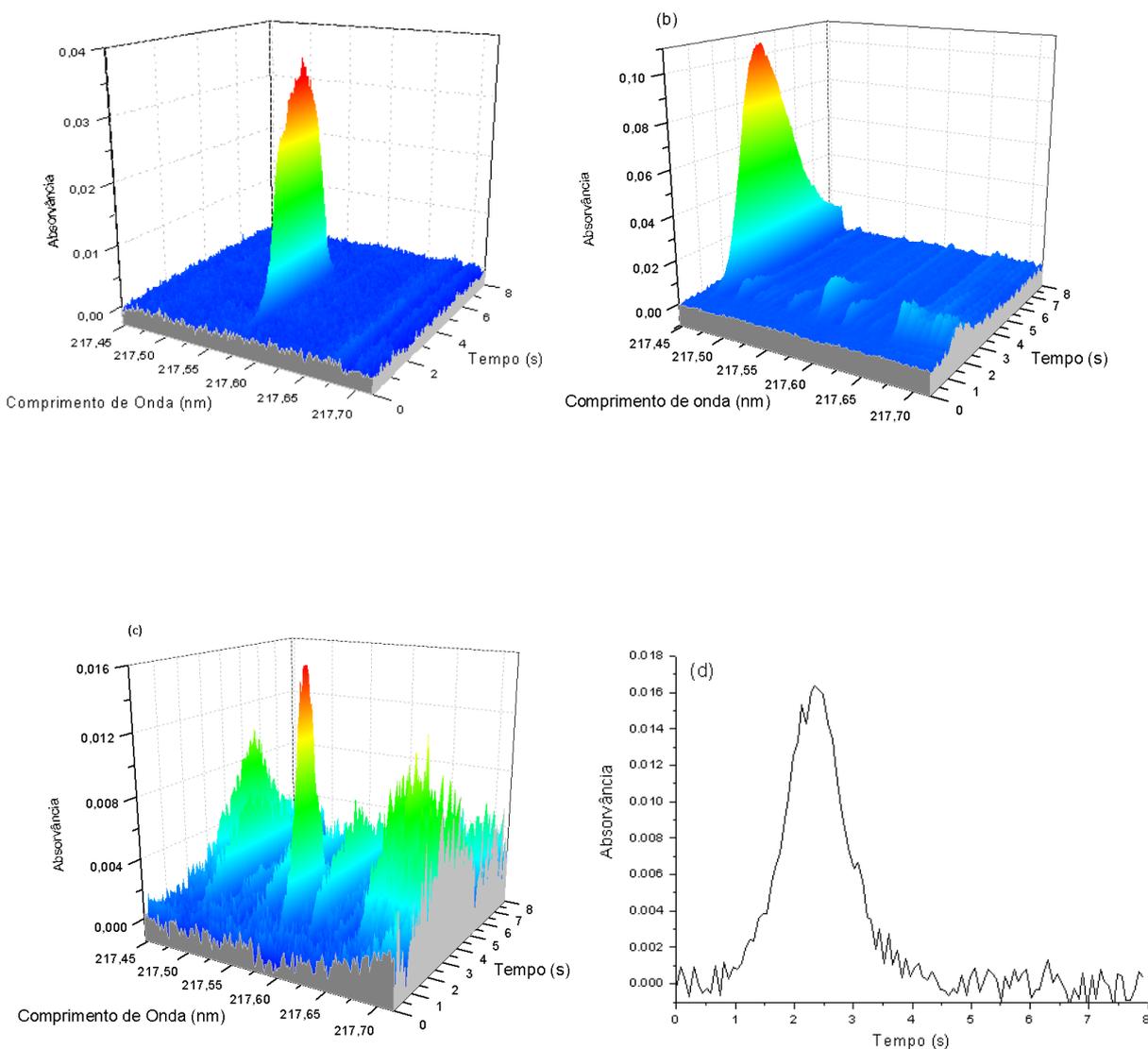


Figura 5.6. Espectro para antimônio utilizando 10 μL de modificador químico 5 μg Pd + 3 μg Mg, com T_p 1300°C, T_a 2200°C: (a) solução padrão de 1,0 ng de Sb em 0,014 M HNO_3 , (b) amostra OxA massa = 1,788 mg, $A_{\text{int}} = 0,07188$ s, (c) amostra OxC massa = 1,932 mg, $A_{\text{int}} = 0,05745$ s e (d) amostra OxC massa = 1,932 mg, $A_{\text{int}} = 0,05745$ s. (—) AA, (---) BG.

Pelos perfis de absorvância pode-se perceber que os picos são simétricos. Apesar da grande quantidade de interferentes na amostra OxC, observada na figura 5.6 (c) foi possível realizar a quantificação porque a interferência espectral não se sobrepunha ao sinal analítico. Isto pode ser observado na figura ----, que apresentam o perfil analítico para o Sb na mesma amostra. Observa-se na figura c, que o sinal de Sb (AA) tem perfil diferente do interferente (picos mais alargados). Pela figura d, observa-se que o sinal de AA do Sb apresenta o mesmo perfil que o Sb no padrão (figura a) Observa-se na figura 5.6 (d), que o pico também é simétrico, não apresentando problemas relacionados à matriz.

A figura 5.7 mostra a curva de calibração para a determinação de Cr nas amostras de polímeros.

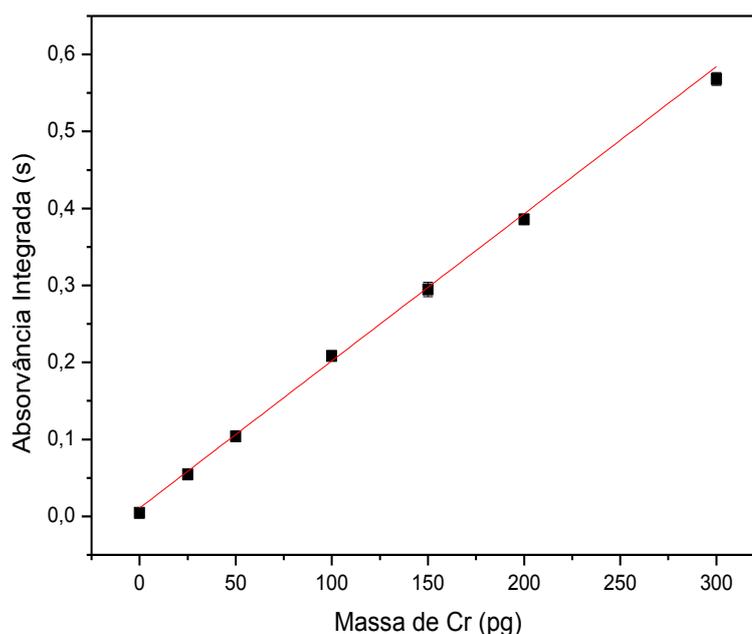


Figura 5.7. Curva analítica para soluções padrão aquosa de cromo. Tp: 1500°C Ta: 2600°C.

Com a curva de calibração obteve-se a equação da reta: $A_{int} = 0,0019m + 0,0102$ e através dela os parâmetros de mérito foram calculados. O LOD obtido foi de 5,57 pg Cr / mg, o LOQ foi 18,6 pg.mg⁻¹ de Sb amostra. O R² foi de 0,9992. A m₀ encontrada foi de 2,2 pg.

A figura 5.8 mostra os perfis de absorvância para cromo, solução padrão e diferentes tipos de amostras analisadas.

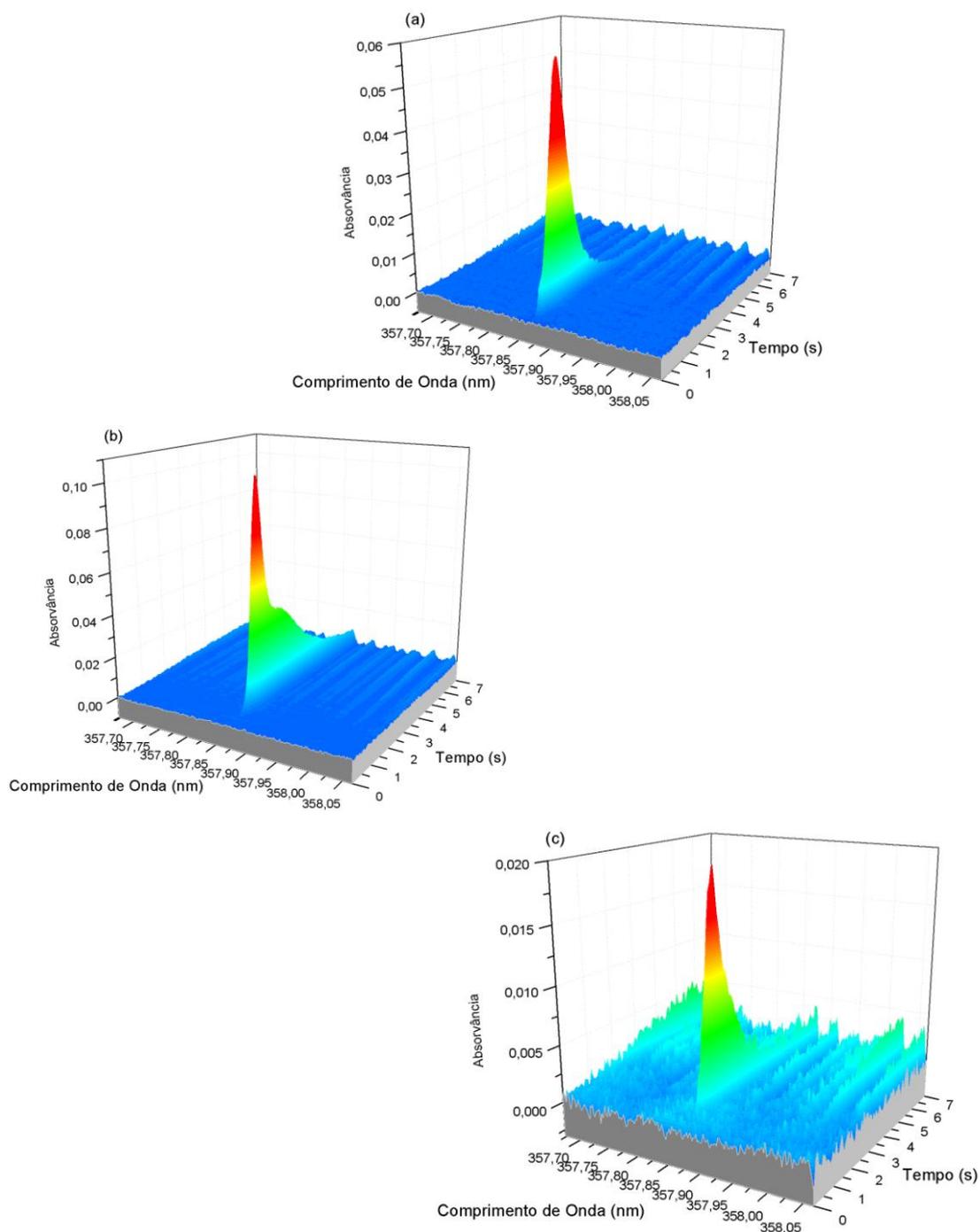


Figura 5.8. Espectro resolvido no tempo para cromo, com T_p 1500°C, T_a 2600°C: (a) solução padrão de 0,1 ng de Cr em 0,014 M HNO_3 , (b) amostra OxB massa = 0,491 mg, A_{int} = 0,4812 s, (c) amostra PVA massa = 0,037 mg, A_{int} = 0,08392 s.

Observa-se através da figura 5.8, pelos perfis de absorvância, que os picos são simétricos, também não apresentando problemas relacionados à matriz.

5.1.3 Concentração dos elementos analisados nas amostras de sacolas plásticas

Após o estabelecimento das curvas analíticas e parâmetros de mérito, foi realizada a determinação de Cd, Pb, Sb e Cr nas amostras de sacolas plásticas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Concentração dos elementos analisados nas amostras de sacolas plásticas.

| Amostra | Pb (ng.mg ⁻¹) | Cd (pg.mg ⁻¹) | Sb (ng.mg ⁻¹) | Cr (pg.mg ⁻¹) |
|---------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| OxA | 1,30 ± 0,05 | <LOQ | 0,13 ± 0,01 | 1082 ± 177 |
| OxB | 0,57 ± 0,03 | <LOQ | 0,13 ± 0,02 | 508 ± 41 |
| OxC | 2,04 ± 0,22 | <LOQ | 0,17 ± 0,02 | 2739 ± 1022 |
| CA | 0,24 ± 0,01 | <LOQ | <LOQ | 1437 ± 144 |
| CB | 0,38 ± 0,05 | 13 ± 1 | <LOQ | 591 ± 137 |
| CC | 1,02 ± 0,07 | 15 ± 2 | <LOQ | 595 ± 113 |
| PVA | <LOQ | <LOQ | <LOQ | 728 ± 128 |
| PVB | <LOQ | <LOQ | <LOQ | 412 ± 159 |

LOQ_{Pb} = 0,069 ng.mg⁻¹ LOQ_{Cd} = 9,1 pg.mg⁻¹ LOQ_{Sb} = 0,12 ng.mg⁻¹

LOQ_{Cr} = 18,6 pg.mg⁻¹

Pela análise dos resultados, pode-se observar a presença de Pb nas sacolas oxibiodegradáveis e nas sacolas provenientes do nafta. A maior concentração de Pb foi constatada nas sacolas oxibiodegradáveis cuja faixa de concentração variou entre 0,57 a 2,04 ng.mg⁻¹. Apesar de uma concentração menor do que a detectada nas sacolas do tipo Ox, as sacolas convencionais também apresentaram Pb em concentrações variando entre 0,24 a 1,02 ng.mg⁻¹. Já nas amostras de polímero proveniente da cana-de-açúcar a concentração de chumbo ficou abaixo do LOQ. Esse tipo de comportamento era esperado, visto que nas sacolas oxibiodegradáveis um aditivo químico a base de metais é adicionado nas

sacolas. O Pb pode ter sido adicionado intencionalmente ou ter entrado como um contaminante durante o processo de fabricação.

Com relação ao Cd, foi possível determinar a concentração apenas em duas amostras de sacolas do tipo convencional, CB e CC, pode-se afirmar que os valores são iguais estatisticamente nas duas amostras $12,5 \pm 0,7$ a $14,8 \pm 1,5 \text{ pg.mg}^{-1}$. Em todas as outras amostras de polietileno a concentração ficou abaixo do LOQ, indicando que a concentração de Cd nas amostras de sacolas do tipo oxibiodegradáveis e plástico verde é muito baixa, o que sugere que não há adição desse metal no processo de fabricação nem contaminação pelo mesmo durante o processo de fabricação.

Como pode ser observado na Tabela 5.1, o Sb só pôde ser quantificado nas amostras de sacolas do tipo oxibiodegradáveis e a concentração variou numa faixa de $0,13$ a $0,17 \text{ ng.mg}^{-1}$. Para as demais amostras, as concentrações ficaram abaixo do LOQ, isto é $0,12 \text{ ng.mg}^{-1}$.

O cromo pôde ser determinado em todas as amostras, conforme dados apresentados na Tabela 5.1, entretanto, elevados valores de RSD foram obtidos, o que sugere que o Cr não estava distribuído uniformemente na amostra, fazendo com que não houvesse uma reprodutibilidade da análise. Enfim, ao realizar a determinação do cromo, problema de ordem homogeneidade foi observado. Problema este que compromete a confiabilidade da análise. Porém, confirma-se a presença de Cr em todas as amostras de plástico analisadas. Duarte *et al.* [16] ao realizar a determinação de Cr em amostras plásticas de lixo eletrônico, observou também uma elevada concentração desse analito, com um RSD variando de 4 a 13%. Em trabalho publicado, por Resano *et al.* [42] confirma Cr em amostras de plásticas. A faixa de concentração encontrada para as amostras está entre $411,7$ a $2738,9 \text{ pg.mg}^{-1}$.

5.2. Análise dos Resultados por DSC

As figuras 5.9 e 5.10 mostram as curvas de DSC com as respectivas temperaturas de fusão (T_f) e temperatura de cristalização (T_c) dos polietilenos analisados.

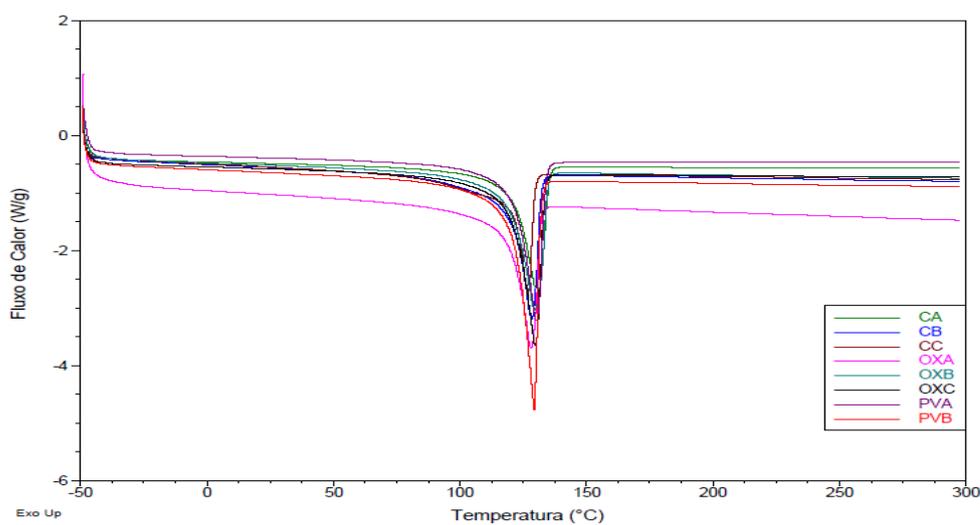


Figura 5.9. Curva de DSC com a representação da T_f das amostras de polietileno analisadas.

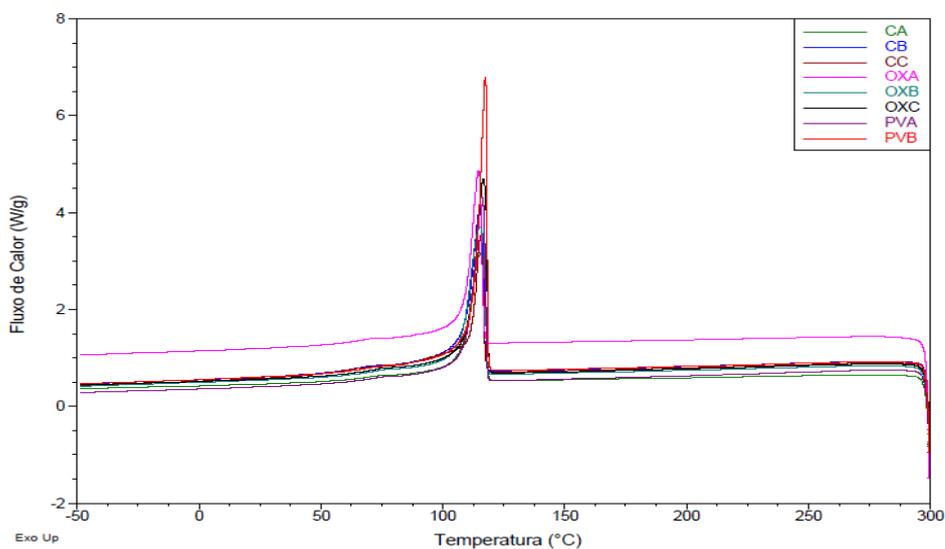


Figura 5.10. Curva de DSC das amostras de polietileno analisadas com os picos referentes à temperatura de cristalização.

Os valores correspondentes às temperaturas de fusão e cristalização, bem como o calor de fusão, são apresentados na Tabela 5.2

Tabela 5.2. Temperaturas de fusão (Tf), cristalização (Tc) e calor de fusão (ΔH_f) obtidas para as amostras de polietileno analisadas.

| Amostra | Tf (°C) | Tc (°C) | ΔH_f (J/g) |
|----------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| CA | 129,75 | 115,77 | 123,0 |
| CB | 128,34 | 115,12 | 147,5 |
| CC | 126,86 | 115,48 | 132,2 |
| OxA | 128,10 | 114,63 | 124,4 |
| OxB | 129,47 | 115,29 | 157,6 |
| OxC | 129,75 | 116,69 | 158,6 |
| PVA | 130,26 | 115,94 | 146,2 |
| PVB | 129,33 | 117,38 | 181,8 |

Pela análise das figuras 5.6 e 5.7, foi possível observar que as amostras apresentaram o mesmo comportamento térmico, independente da matéria-prima a qual a sacola de polietileno foi fabricada ou se foi adicionado a ela um aditivo químico para que tivesse o processo de degradação acelerado.

As amostras de polietileno tiveram valores de temperatura de fusão variando entre 126 e 130 °C, estando de acordo com a literatura [27]. As temperaturas de cristalização variaram entre 114 a 117 °C também estando de acordo com valores reportados na literatura [27].

5.3. Análise dos Resultados por TGA

A Figura 5.11 apresenta as curvas termogravimétricas do polímero analisado. Assim como foi observado para o DSC, as amostras de polietileno apresentaram o mesmo comportamento térmico, independente da matéria-prima empregada e do uso de aditivos químicos.

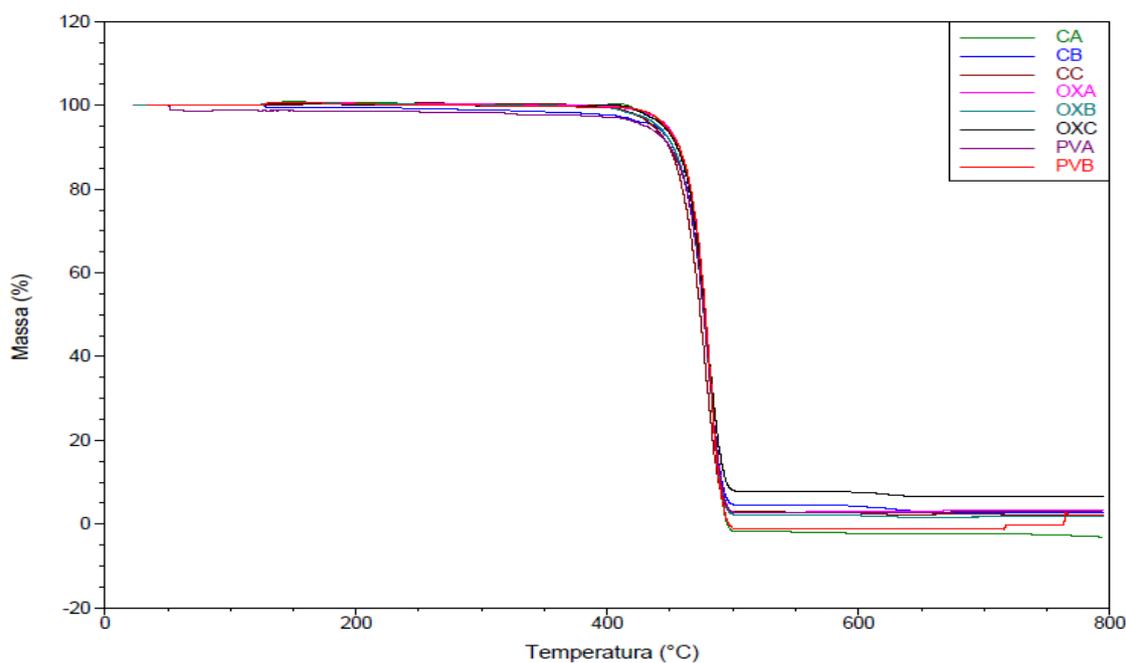


Figura 5.11. Termogramas das amostras de polietileno analisadas.

A tabela 5.3 mostra os valores das temperaturas iniciais (T_i) e temperaturas finais de decomposição, como também, o percentual de perda de massa das amostras.

Tabela 5.3. Temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) de decomposição e % de perda de massa dos polietilenos.

| Amostra | T_i (°C) | T_f (°C) | Perda de Massa (%) |
|---------|------------|------------|--------------------|
| CA | 389,60 | 504,37 | 101,6 |
| CB | 403,23 | 506,53 | 93,09 |
| CC | 378,84 | 504,37 | 97,27 |
| OxA | 405,38 | 507,24 | 96,97 |
| OxB | 387,55 | 503,46 | 97,51 |
| OxC | 402,38 | 506,82 | 92,24 |
| PVA | 403,95 | 505,09 | 94,46 |
| PVB | 403,72 | 506,53 | 100,8 |

Com os resultados obtidos, observa-se que as amostras de polietileno que foram analisadas apresentaram uma temperatura inicial de degradação

variando entre 378 a 405 °C. Valores estes que são similares aos descritos na literatura . A temperatura final de degradação variou entre 503 e 507 °C, com perda de massa total acima de 90%.

6. CONCLUSÕES

A concentração de elementos potencialmente tóxicos pôde ser determinada através de dois métodos desenvolvidos no Grupo de Análises de Traços da UFRGS por Duarte *et al.* [15,16]. Pb, Cd, Sb, Cr puderam ser determinados nos diferentes tipos de sacolas plásticas: sacolas do tipo oxibiodegradáveis, convencionais e plástico verde. Todas as amostras puderam ser analisadas, entretanto, as concentrações ficaram acima do LOQ para as sacolas oxibiodegradáveis e convencionais para o Pb. Para as sacolas CB e CC para o Cd. Amostras oxibiodegradáveis para o Sb e para todas as amostras para o Cr.

O Cr pode ser determinado nas sacolas do tipo plástico verde, e está presente em elevada concentração, sugerindo o uso de cromo na fabricação dessas sacolas ou que esse elemento esteja presente na forma de contaminante em alguma matéria prima utilizada no processo de produção. O LOQ encontrado foi $18,6 \text{ pg.mg}^{-1}$.

O Cd só pode ser determinado em duas amostras do tipo convencional, as amostras convencionadas CB e CC. O LOQ encontrado foi $9,3 \text{ pg.mg}^{-1}$.

O Sb foi determinado apenas nas sacolas do tipo oxibiodegradáveis. É interessante notar que nessas três amostras as concentrações de Sb ficaram em uma faixa de concentração próxima. Para as demais amostras, o Sb ficou abaixo do LOQ

O Pb foi determinado nas sacolas do tipo plástico verde, porém, ficou abaixo do LOQ, sugerindo então a não utilização de Pb no processo de fabricação.

De acordo com a legislação europeia a concentração de metais pesados como o Pb, Cd, Cr, Sb em embalagens não pode exceder 100 ng mg^{-1} ; nas amostras analisadas, os valores encontrados estão abaixo deste limite.

Pelas análises térmicas observa-se que as amostras de polietileno apresentam o mesmo comportamento térmico independente da matéria-prima e aditivos utilizados no processo de fabricação. As temperaturas de cristalização e fusão estão descritas de acordo com a literatura conforme citado anteriormente.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de método analítico para determinação de outros metais por GF AAS e HR-CS- GF AAS.
- Análises mecânicas dos polietilenos.
- Realizar digestão das amostras para tentar melhorar os valores de RSD para Cr.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Biodegradação – Um ensaio com polímeros- Moara editora – Rosa Derval dos Santos - 2003.

[2]. GRIPPI, S. Lixo, reciclagem e sua história: guia para prefeituras brasileiras. Engenho Novo: Interciência, 2001. 134 p.

[3]. Garcia, R. A.; Gho, J. G. Degradable/Compostable Concentrates, Process for Making Degradable/Compostable Packaging Materials and products thereof. United States Patent, 5854304, 1998.

[4]. Chatterjee,A. M.; Salanitro, J .P. Environmentally Degradable Polymer Composition. US Patent 5135966, 1992.

[5]. Taylor, L.J.; Tobias, J.W. Degradable Plastic. US Patetent 4101720, 1978.

[6]. Fernandes, A. G; Desenvolvimento de espumas semi-rígidas de poliestireno com propriedades oxibiodegradáveis, Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, 2009.

[7]. Carmo.W.R.; Belloli. R.; Morschbacker. A.; Polietileno Verde. Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Vol 24. Nº 1 Jan/Fev/Mar 2012

[8]. <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Polipropileno-Verde-PP-Verde>
[acessado em 15/04/2013.](#)

[9]. Vogel, A. Química Analítica Quantitativa, Editora Ltc, 1992, 5ª edição, pág 625.

[10]. Welz, B.; Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; Heitmann, U. Fundamentos Da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, Revista Analytica - 2005.

[11]. Dessuy, B. M. Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução, Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

[12]. Dessuy. B. M, Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de absorção atômica para avaliar a composição e lixiviação de metais e metalóides de copos de liga peltre, Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2011.

[13]. Damim, F.C.I, Investigação da amostragem direta para determinação de elementos traços em carne in natura e em petróleo usando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

[14]. Hinkley, T. K.; Lamothe, P.J.; Wilson, S.A.; Finnegan, D.L.; Gerlach, T.M.; Earth Planet Sci. Lett. 1999, 170, 315.

[15]. Duarte. A. T.; Dessuy. M. B.; Silva. M.M.; Vale. M.G. R.; Welz. B. Microchemical Journal 96 (2010) 102-107.

[16] Anal. Methods, 2013, 5, 6941 Alvaro T. Duarte, Morgana B. Dessuy, Maria Goreti R. Vale e Bernhard Welz.

[17]. T. Ernst, R. Popp.; R. van Eldik. Talanta 53 (2000) 347-357.

[18]. I. Schrijver.; M. Aramendia.; L. Vincze.; M. Resano.; A. Dumoulin.; F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta, Part B* 62 (2007) 1185-1194.

[19]. J. Wolksa, *Plastics, Additives and Coumpounding* 7 (2005) 36-39.

[20]. I. Schrijver.; M. Aramendia.; L. Vincze.; M. Resano.; A. Dumoulin.; F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom* 23 (2008) 500-507.

[21]. J. Diemer.; K.G. Heumann.Fresen. *J. Anal. Chem.* 368 (2000) 103-108

[22]. C. Mans, S. Hanning, C. Simons, A. Wegner, A. Janben, M. Kreyensmidt. *Spectrochim Acta, Part B* 62 (2007) 116-122.

[23]. K. Bichinho, G.P. Pires, F.C.Stedile, J.H.Z. dos Santos, C.R. Wolf. *Spectrochim Acta, Part B* (2005) 599-604.

[24]. I.C.F.Damin, M.B.Dessuy, T.S. Castilhos, M.M. Silva, M.G.R. Vale, B. Welz, D.A. Katskov. *Spectrochim Acta, Part B* 64 (2009) 530-536.

[25]. S. Cadore, É. Matoso, M.C.Santos. *Quím. Nova* 31 (2008) 1533-1542.

[26]. Santos. M.C.; Nóbrega.J.A.; Baccan. N.; Cadore. S. [Talanta](#). 2010 Jun 15;81(4-5):1781-7

[27]. Dalmolin. E. Avaliação da degradação de polietilenos contendo aditivo pró-degradante, *Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2007.*

[28]. Pujol. H.O, M. Soliva, F. Giro, M. Lopez. *Waste Management* 30 (2010) 1450-1456.

[29]. Janssen, A.; Bruckner, B.; Grobecker, K. H.; Kurfurst, U.; Fresenius Z. Anal. Chem. 1994, 43, 1193.

[30]. M. Resano, M.A. Belarra, J.R. Castilho, F. Vanhaecke. J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1383-1388.

[31]. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Crespo, C.; Vanhaecke, F.; Belarra A.; J. Anal. At. Spectrom.(2003), 18, 1477.

[32]. V. Causin, C. Marega, P. Carresi, S. Schiavone, A. Marijo. Forensic Scienc International 164 (2006) 148-154.

[33]. Z. Dobkowski. Polymer Degradation 91 (2006) 488-493.

[34]. J. Gajdos, K. Galic, Z. Kurtanjek, N. Cikovic. Polymer Testing 20 (2001) 49-57.

[35]. M. Sajwan, S. Aggrwal, R.B. Singh. Forensic Scienc International 175 (2008) 130-133.

[36]. A.C..Y Wong, F. Lam. Polymer Testing 21 (2002) 691-696.

[37]. Kloss. J.R. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli (ϵ -caprolactona)diol, Tese de doutorado, UFPR, Curitiba, 2007.

[38]. Cabral. E.L. Síntese e caracterização de poliuretanos bioestáveis com potencial aplicação na área cardiovascular, Dissertação de mestrado, PUCRS, Porto Alegre, 2012.

[39]. Harris, D.C.; Fundamentos da Química Analítica, Ltc Editora, pág. 543, 7^a edição.

[40]. Harris, D.C.; Química Analítica Quantitativa, Ltc Editora, 2008, pág. 95-96.

[41]. http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/ acessado em 18/06/2013.

[42]. Spectrochimica Acta, Part B 60 (2005) 1472-1481. M. Resano, E. García-Ruiz, F. Vanhaecke.