

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**FLAVIO DE OLIVEIRA LEME**

**Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido  
por laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas**

**Piracicaba**

**2011**

**FLAVIO DE OLIVEIRA LEME**

**Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por  
laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas**

**versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 5890 de 2010**

**Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear  
na Agricultura da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Doutor em Ciências**

**Área de Concentração: Química na Agricultura e  
no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. Francisco José Krug  
Co-orientador: Prof. Dr. Dário Santos Junior**

**Piracicaba**

**2011**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Leme, Flavio de Oliveira

Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas / Flavio de Oliveira Leme; orientador Francisco José Krug. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 5890 de 2010. - - Piracicaba, 2011.

102 p.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Espectroquímica 2. Espectroscopia ótica 3. Microanálise 4. Polímeros  
5. Química analítica I. Título

CDU (543.422.3 + 544.538) : 54-126

*Aos meus amados pais, Sebastião e Madalena,  
que jamais mediram esforços  
para que eu pudesse sonhar*

*Aos meus queridos avós,  
que tanta falta me fazem*

*A vida*

*Dedico*

## *Agradecimentos*

*Ao concluir este trabalho, é fundamental reconhecer que na vida nada conquistamos sozinhos. Sempre precisamos de outras pessoas para alcançar nossos objetivos e sonhos, e muitas vezes, simples gestos podem mudar o rumo de nossa vida. Assim, quero externar o meu agradecimento às pessoas e instituições que me permitiram chegar até este momento.*

*Esta tese começou com uma mudança de rumo, a decisão de largar um início de carreira na iniciativa privada e retornar a Piracicaba para o doutorado. Essa decisão não foi fácil e alguns gestos foram muito importantes para que isso acontecesse.*

*Várias pessoas foram importantes nesta decisão. Meus familiares e amigos, desde o primeiro momento, colocaram-se ao meu lado, independente de qual fosse minha decisão. Sou muito grato pelo privilégio de tê-los próximos, mesmo que alguns estejam fisicamente distantes.*

*Mas, sem dúvida alguma, duas pessoas foram fundamentais. O Dr. Dário Santos Junior, meu co-orientador e amigo, foi uma dessas pessoas. O Dário foi uma das primeiras pessoas com quem falei, logo após saber que a bolsa de doutorado havia sido aprovada. Suas palavras foram estimulantes e encorajadoras e, pela sua colaboração e incentivo sou muito grato. Muito obrigado!*

*A outra pessoa fundamental foi meu orientador, Dr. Francisco José Krug. Jamais esquecerei sua frase ao final de nossa conversa. Além da gratidão pelas valiosas palavras e suporte a minha decisão, agradeço por tudo que me ensinou e proporcionou ao longo dos últimos anos, pela amizade, pelas oportunidades, confiança e paciência. Muito obrigado!*

*Nos últimos anos, tive o prazer de conviver e desfrutar da amizade e ensinamentos da querida Iolanda Rufini. Com a Tatinha aprendi o quanto uma postura profissional e dedicada é importante dentro de um laboratório. Muito obrigado por tudo!*

*Com os colegas de grupo Gabriel, Kennedy, Lidiane (LibsDai), Lidiane (Mega), Lilian, Marquinho, Paulino, Paula e Quienly pude compartilhar experiências (pessoais e profissionais), aprender, discutir, filosofar, concordar, discordar e sorrir. Guardarei sempre na lembrança esses momentos. Muito obrigado!*

*À Quienly, faço um agradecimento especial, pela sua amizade, incentivo, apoio e discussões (muitas vezes acaloradas) desde os tempos do mestrado. Muito obrigado por tudo!*

*O Sr. Paulo Henrique M. Kiyataka, do Centro de Tecnologia de Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos, ao disponibilizar as placas de PEAD e PP, viabilizou boa parte dos experimentos descritos nesta tese e, portanto, sou muito grato pela sua colaboração. Também agradeço à Sra. Aline Lemos Armbrust pela realização da caracterização das placas de PEAD e PP por DSC.*

*Agradeço aos Profs. Drs. Younnes Messaddeq e Sidney José L. Ribeiro, do Instituto de Química da UNESP, por disponibilizarem a estrutura do Laboratório de Materiais Fotônicos para*

*a realização das medidas de perfilometria e, em especial, à Dra. Silvia H. Santagneli pela ajuda nas análises perfilométricas.*

*À Liz Zanchetta, do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, agradeço pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.*

*Ao Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, sou grato pela colaboração e esclarecimentos a respeito dos polímeros.*

*Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega (DQ-UFSCar), à Profa. Dra. Maria Fernanda Giné Rosias (CENA-USP) e à Dra. Leda Coltro (CETEA-ITAL) agradeço pelas valiosas sugestões durante o exame de qualificação.*

*Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura e à Universidade de São Paulo sou grato pela minha formação e oportunidades.*

*Ao Programa de Pós-Graduação do CENA, pela oportunidade e auxílios financeiros concedidos e, em especial, aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e à coordenadora, Prof. Dra. Adriana P. Martinelli, por todo o apoio nas questões burocráticas, o meu agradecimento.*

*À Sra. Marília R. G. Henyei agradeço pela atenção e normatização das referências bibliográficas.*

*Aos professores, funcionários e alunos do Laboratório de Química Analítica “Henrique Bergamin Filho” agradeço pela harmoniosa convivência.*

*Aos meus velhos e novos amigos, não irei nomeá-los para não correr o risco de esquecer alguém, sou grato pelos momentos de descontração e alegria que tornaram minha caminhada mais prazerosa e divertida. Valeu!*

*Sem a bolsa de estudos concedida pelo CNPq (Processo: 140879/2008-0) eu não poderia dedicar-me integralmente ao doutorado e, acredito que em um país com tantas carências e demandas, isto foi um grande privilégio. Sou muito grato e espero ser capaz de retribuir o investimento e a confiança concedidos. Também agradeço à FAPESP que financiou o Projeto Temático (Processo 04/15965-2) que possibilitou a realização desta tese. Muito obrigado!*

*Com meu querido irmão Mateus e a querida Patrícia tenho uma dívida de gratidão enorme. Tanto pelo carinho com que me acolheram, como pela amizade, confiança e incentivo durante essa caminhada. Além de tudo, me proporcionaram o prazer de ser tio e desfrutar da alegria do querido Felipe. A lembrança da alegria e do sorriso singelo do Felipe foi um incentivo constante na conclusão desta caminhada. Muito obrigado por tudo!*

*Mas sem dívida alguma, o principal agradecimento e gratidão são para as duas pessoas mais importantes da minha vida, os meus amados pais Sebastião e Madalena. Agradeço pelo exemplo de vida, caráter e por me ensinarem, desde muito cedo, a beleza e simplicidade da vida, a sonhar e respeitar a liberdade. Tudo que sou e conquistei devo a eles. Tê-los é o maior privilégio que a vida me proporcionou. Sem o amor e o apoio deles nada disto seria possível, ou faria qualquer sentido. Muito obrigado por tudo!*

*“O homem nasceu para aprender,  
aprender tanto quanto a vida lhe permita.”*

*João Guimarães Rosa*

## RESUMO

Leme, F. O. **Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas.** 2011. 102 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

LIBS é um método técnica baseada na espectrometria de emissão óptica que emprega a microamostragem por ablação por laser e formação de um microplasma para a determinação dos elementos químicos presentes na amostra. Neste trabalho, a técnica foi avaliada para a análise de embalagens plásticas produzidas com polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). A construção de curvas de calibração com amostras dos polímeros contendo diferentes concentrações de Cd, Cr e Pb e a determinação desses analitos, assim como os efeitos da taxa de repetição do laser, número de pulsos, fluência e diâmetro de focalização foram estudados. O sistema LIBS utilizado foi composto por um laser pulsado de Nd:YAG operando a 1064 nm, com pulsos de 5 ns e máxima energia de 360 mJ/pulso. Os sinais de emissão foram coletados por um conjunto de lentes acoplado por fibra óptica ao espectrômetro com montagem Echelle e detector ICCD. Os parâmetros instrumentais foram ajustados em 10 pulsos acumulados, 2  $\mu$ s de atraso e 6  $\mu$ s de integração. O software ESAWIN, o banco de dados de espectros atômicos e iônicos do NIST e algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB<sup>®</sup> foram utilizados para aquisição e tratamento dos dados. A avaliação da topografia das crateras nas placas dos polímeros foi feita por perfilometria e microscopia eletrônica de varredura, que proporcionaram informações úteis para a caracterização das crateras. As massas removidas das placas de PEAD e de PP foram calculadas a partir dos volumes das crateras obtidos pelas análises perfilométricas. A taxa de repetição e número de pulsos do laser tiveram efeitos marcantes na ablação dos polímeros, e as principais causas foram atribuídas ao grau de cristalinidade, à temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Os resultados desta tese indicaram que diâmetros de focalização de 600  $\mu$ m e fluências entre 50 e 85 J cm<sup>-2</sup> podem ser recomendados para análises de PEAD e PP por LIBS com laser de Nd:YAG@1064 nm (pulsos de 5 ns) e taxa de repetição de 10 Hz. Nessas condições, as curvas de calibração obtidas apresentaram boa correlação. Identificaram-se três amostras contaminadas por Cd, Cr e Pb dentre 60 embalagens plásticas analisadas. A comparação dos resultados obtidos por LIBS e ICP OES apresentou concordâncias e algumas diferenças significativas (teste  $t$  ao nível de 95% de probabilidade) que foram associadas a efeitos de matriz observados na análise de polímeros por LIBS.

Palavras-chave: Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, LIBS, cádmio, cromo, chumbo, embalagens plásticas, polietileno de alta densidade, polipropileno.

## ABSTRACT

Leme, F. O. **Evaluation of the laser induced breakdown spectrometry to analysis of plastics packaging.** 2011. 102 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

LIBS is an optical emission spectroscopy technique that employs a laser for micro sampling and induction of a plasma for determination of chemical elements in a sample. In this work, the LIBS technique was evaluated for analysis of plastic packaging produced with high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP). Plates of these polymers with different concentrations of Cd, Cr and Pb were prepared for evaluating the effects of laser repetition rate, number of pulses, fluence and laser focusing as well as for building the analytical calibration curves. The LIBS system was designed by using a Q-Switch Nd:YAG laser operating at 1064 nm (5 ns, 360 mJ) and the emission signals were collected by lenses into an optical fiber coupled to a high-resolution echelle spectrometer equipped with ICCD. Instrumental parameters consisted of 10 accumulated laser pulses, 2  $\mu$ s delay time and 6  $\mu$ s integration time gate. Software ESAWIN, NIST atomic database and an algorithm develop in MATLAB<sup>®</sup> were used for acquisition and data processing. The evaluation of topographical features of craters on the plates of the polymers was carried out by perfilometry and scanning electron microscopy, and provided useful information for the characterization of the craters. The mass removal of HDPE and PP was calculated using craters volume obtained in perfilometric analysis. The repetition rate and number of laser pulses affected the ablation process in polymers. Moreover, the main properties of polymers that affected the ablation are degree of crystallinity, crystalline melting temperature ( $T_m$ ) and glass transition temperature ( $T_g$ ). The results indicated that laser focusing of 610  $\mu$ m and fluencies between 50 and 85 J cm<sup>-2</sup> can be indicated for LIBS analysis of HDPE and PP with Nd:YAG@1064 nm, 5 ns and 10 Hz. Under these conditions the calibration curves obtained presented good correlations and three samples contaminated by Cd, Cr and Pb were identified from 60 samples from the local market. LIBS results compared well with ICP OES but some data presented significant differences by applying a *t*-test at 95 % confidence level, which were mainly associated to matrix effects observed in the analysis of polymers by LIBS.

Keywords: Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, Direct analysis of plastics packaging, HDPE, PP.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 -	Esquema de um sistema LIBS.....	9
Figura 2 -	Foto do arranjo experimental utilizado nos experimentos com LIBS.....	20
Figura 3 -	Placas poliméricas obtidas após a mistura do polímero com o pigmento a base de Cr e Pb (PR 104).....	22
Figura 4 -	Esquema experimental com a amostra no porta-amostras da câmara de ablação, lente plano-convexa para focalização do laser e telescópio.....	23
Figura 5 -	Fragmento de um espectro de emissão.....	25
Figura 6 -	Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm em função da LTSD nas placas de PEAD e PP.....	29
Figura 7 -	Ilustração da duração dos eventos em LIBS com laser pulsado de 5 ns. (Adaptado de MIZIOLEK et al., 2008).....	30
Figura 8 -	Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de atraso na placa de PEAD.....	31
Figura 9 -	Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de atraso na placa de PP.....	32
Figura 10 -	Efeito do tempo de atraso nos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm na placa de PEAD.....	34
Figura 11 -	Efeito do tempo de atraso nos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm na placa de PP.....	35
Figura 12 -	Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de integração na placa de PEAD.....	37

- Figura 13 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de integração na placa de PP..... 38
- Figura 14 - Esquema ilustrativo do sistema optico de focalização do laser utilizando uma lente plano-convexa com distância focal de 200 mm (Figura cedida por G. G. A. Carvalho)..... 40
- Figura 15 - Efeito da fluência na intensidade de emissão de Cr II 284,326 e Pb II 220,353 nm para diâmetros de focalização de 460 a 910  $\mu\text{m}$  na placa de PEAD..... 43
- Figura 16 - Efeito da fluência na intensidade de emissão de Cr II 284,326 e Pb II 220,353 nm para diâmetros de focalização de 460 a 910  $\mu\text{m}$  na placa de PP..... 44
- Figura 17 - Massas abradas nas placas de PEAD e PP em função da fluência para diâmetros de focalização de 320 a 910  $\mu\text{m}$ ..... 45
- Figura 18 - Coeficientes de variação da massa abrada e da intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm em função do diâmetro de focalização para PEAD contendo 0,5% de pigmento PR 104..... 47
- Figura 19 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função da fluência na placa de PEAD..... 49
- Figura 20 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função da fluência na placa de PP..... 50
- Figura 21 - Calorimetria exploratória diferencial para placa de PEAD. Taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e 50  $\text{ml min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ..... 51
- Figura 22 - Calorimetria exploratória diferencial para placa de PP. Taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e 50  $\text{ml min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ..... 52
- Figura 23 - Curvas analíticas de calibração de Cd, Cr e Pb com placas PEAD. Concentrações obtidas por ICP OES após digestão ácida das amostras..... 54

Figura 24 -	Curvas analíticas de calibração de Cd, Cr e Pb com placas PP. Concentrações obtidas por ICP OES após digestão ácida das amostras.....	55
Figura 25 -	Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am44.....	58
Figura 26 -	Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am20.....	59
Figura 27 -	Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am45.....	60
Figura 28 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 1 Hz em PEAD.....	63
Figura 29 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 5 Hz em PEAD.....	64
Figura 30 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 10 Hz em PEAD.....	65
Figura 31 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 1 Hz em PP.....	66
Figura 32 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 5 Hz em PP.....	67
Figura 33 -	Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 10 Hz em PP.....	68
Figura 34 -	Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm após 25 pulsos com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz na placa de PEAD.....	72
Figura 35 -	Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm após 25 pulsos com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz na placa de PP.....	73

- Figura 36 - Micrografias de crateras formadas na placa de PEAD após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 10 Hz..... 74
- Figura 37 - Micrografias de crateras formadas na placa de PP após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 10 Hz..... 75

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Teores máximos permitidos de elementos potencialmente tóxicos em embalagens conforme Resolução ANVISA RDC nº 52/2010.....	3
Tabela 2 - Programa utilizado para digestão das amostras de embalagens.....	24
Tabela 3 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.....	24
Tabela 4 - Diâmetros de focalização calculados em função da LTSD.....	41
Tabela 5 - Massas removidas de PEAD e PP em função do diâmetro de focalização após 10 pulsos de laser de $50 \text{ J cm}^{-2}$ .....	48
Tabela 6 - Concentrações de Cd, Cr e Pb nas placas de PEAD e PP. Valores calculados após medidas feitas por ICP OES nos digeridos.....	53
Tabela 7 - Limites de detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Cd, Cr e Pb nas linhas de emissão selecionadas para análise das placas de PEAD e PP.....	56
Tabela 8 - Concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de embalagens determinado por ICP OES e LIBS.....	61
Tabela 9 - Massas removidas das placas de PEAD e PP após ablação com 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 1, 5 e 10 Hz.....	69
Tabela 10 - Profundidade média das crateras nas placas de PEAD e PP após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz.....	71

**LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS**

ABS -	Acrilonitrila butadieno estireno
ANN -	Redes neurais artificiais
ANVISA -	Agencia nacional de vigilância sanitária
CV -	Coefficiente de variação
DSC -	Calorimetria diferencial exploratória
EDXRF -	Espectrometria de fluorescência de raio X por dispersão em energia
FAAS -	Espectrometria de absorção atômica com chama
fs -	Femtosegundos
GFAAS -	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HCA-	Análise hierárquica de agrupamentos
ICCD-	Dispositivo de carga acoplada intensificada
ICP OES -	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
ICP-MS -	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
INAA-	Análise por ativação neutrônica instrumental
KNN -	K-vizinhos mais próximos
LIBS -	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser
LTSD -	Distancia entre a lente de focalização e a amostra
LOD -	Limite de detecção
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
ns -	Nanossegundos
PCA -	Análise de componentes principais

PCR -	Regressão por componentes principais
PEAD -	Polietileno de alta densidade
PEBD -	Polietileno de baixa densidade
PET -	Politereftalato de etileno
PLS -	Regressão por mínimos quadrados parciais
PLS-DA -	Regressão por mínimos quadrados parciais com análise discriminante
PMMA -	Polimetil-metacrilato
PP -	Polipropileno
PS -	Poliestireno
ps -	Picossegundos
PTFE -	Politetrafluoretileno
PVC -	Policloreto de vinila
SIMCA -	Modelagem independente por analogia de classes
SNR -	Razão entre o sinal de emissão do analito e a emissão de fundo (background)
SRXRF -	Espectrometria de fluorescência de raio X por radiação síncrotron
SS-GFAAS	Amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
T <sub>m</sub> -	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>g</sub> -	Temperatura de transição vítrea
TXRF -	Espectrometria de fluorescência de raio X por reflexão total
WDXRF -	Espectrometria de fluorescência de raio X por dispersão de comprimento de onda
XRF -	Espectrometria de fluorescência de raio X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser – LIBS .....	6
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>11</b>
2.1. Análise de embalagens plásticas e polímeros .....	11
2.2. Análise de materiais poliméricos por LIBS .....	14
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
4.1. Instrumentação .....	19
4.1.1. Sistema LIBS.....	19
4.1.2. Análise térmica.....	20
4.1.3. Perfilometria.....	20
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura .....	21
4.2. Padrões sólidos para calibração .....	21
4.3. Amostras .....	22
4.4. Preparo de amostras para o método comparativo .....	23
4.5. Otimização dos parâmetros instrumentais no sistema LIBS .....	24
4.6. Tratamento dos dados .....	25
4.7. Estudo do efeito da taxa de repetição e número de pulsos do laser .....	27
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1. Avaliação de parâmetros instrumentais no sistema LIBS.....	28
5.1.1. Avaliação da distância lente-amostra (LTSD) .....	28
5.1.2. Avaliação do tempo de atraso .....	30
5.1.3. Avaliação do tempo de integração .....	36
5.1.4. Avaliação dos efeitos da fluência e diâmetro de focalização do laser .....	39
5.3. Curvas de calibração .....	51
5.4. Análise das amostras de embalagens .....	56
5.5. Efeito da taxa de repetição e número de pulsos .....	62
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As embalagens são definidas como “*todos os produtos feitos de quaisquer materiais, seja qual for a sua natureza, utilizados para conter, proteger, movimentar, entregar e apresentar mercadorias, desde as matérias-primas até os produtos transformados, e desde o produtor até o utilizador ou consumidor*” (CE, 1994). Assim, a principal função de uma embalagem é proteger o produto contra ataques ambientais e assegurar a sua conservação. Pode-se, também, destacar como funções de uma embalagem aumentar a atratividade e facilitar o transporte do produto. Desta maneira, existe uma enorme variedade de embalagens, para as mais variadas finalidades, desde as embalagens utilizadas em alimentos, que podem ser plásticas, de papel, metal ou vidro, e que exigem um rigoroso controle para evitar a ocorrência de qualquer tipo de contaminação, até as embalagens utilizadas exclusivamente para facilitar o transporte do produto, como as caixas de papelão.

Portanto, todo produto consumido pela sociedade, desde os que não passam por nenhum processo de manufatura, como grãos e outros alimentos *in natura*, ou os que passam por complexos processos de fabricação, como equipamentos eletrônicos, utilizam algum tipo de embalagem

O setor de embalagens é considerado um importante indicador da atividade econômica de um país ou região. No Brasil, de acordo com a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), após um recuo de 3,77% na produção entre 2008 e 2009 decorrente dos efeitos da crise internacional, o segmento de embalagens registrou crescimento de 10,13% em 2010 com receita líquida de vendas estimada em R\$ 41,1 bilhões. Além da grande receita de vendas, o setor de embalagens empregava mais de 217 mil trabalhadores formais em dezembro de 2010, com previsão de consolidação em um patamar de 220 mil postos de trabalho em 2011 (ABRE, 2011). Do total de embalagens produzidas no país, as embalagens plásticas e celulósicas (incluem-se as embalagens de papel, papelão e cartão) representam mais de 60% do total produzido, sendo que as plásticas representam 29,7% do total. Além disso, as indústrias de embalagens plásticas são responsáveis por 54% dos empregos do setor, seguido pelas celulósicas com 28% dos empregos (ABRE, 2011).

Em virtude da enorme quantidade de embalagens consumidas atualmente, o monitoramento da presença de contaminantes em embalagens é de grande importância, seja visando ao controle adequado do descarte pós-consumo ou, no caso específico das embalagens utilizadas em alimentos, ao monitoramento de contaminantes, como Cd, Cr e Pb,

que, quando presentes nas embalagens, podem, eventualmente, migrar para o alimento. Além disso, no caso específico das embalagens plásticas, estas apresentam um alto impacto ambiental devido ao longo tempo de degradação e, portanto, a reciclagem destes materiais é fundamental para minimizar o seu impacto no ambiente.

Devido à grande variedade de matérias-primas utilizadas na produção de embalagens e como as embalagens plásticas representam uma fatia importante do total consumido, nesta tese serão avaliadas apenas as embalagens plásticas. Apesar das embalagens celulósicas terem maior participação no mercado em comparação com as plásticas, elas são divididas em vários tipos ou segmentos como papel, papelão ondulado e papel cartão, entre outras. Desta maneira, podem-se considerar as embalagens plásticas como as de maior produção e participação no setor, além de serem responsáveis pelo maior número de empregos. Os principais polímeros utilizados na produção de embalagens plásticas são os polietilenos, com 41% do total, e o polipropileno, com 24% do total (ABRE, 2011). Nesta tese foram avaliadas as embalagens plásticas produzidas com polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP).

Em geral, a presença de elementos tóxicos em plásticos ocorre em função dos diferentes aditivos empregados na produção dos polímeros. Esses compostos são adicionados com o objetivo de melhorar suas propriedades físico-químicas. Entre os aditivos mais utilizados, destacam-se os antioxidantes, os estabilizantes térmicos, os fotoquímicos, os plastificantes, os pigmentos e corantes. Muitos aditivos são compostos inorgânicos e podem conter elementos potencialmente tóxicos como Ba, Cd, Cr, Pb, entre outros em sua composição (RABELLO, 2000). Os pigmentos e corantes, por serem responsáveis pela coloração dos plásticos, estão entre os aditivos mais utilizados, porém muitos contêm elementos tóxicos e podem contaminar os materiais poliméricos (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

A preocupação com a presença de contaminantes e o descarte pós-consumo levou a Comunidade Européia a elaborar normas específicas para as embalagens e resíduos de embalagens. A Diretiva 94/62 estabelece as disposições relativas à gestão de embalagens e de resíduos de embalagens, a fim de prevenir e reduzir o impacto das embalagens no ambiente, assegurando um elevado nível de proteção ambiental. Contempla, também, medidas que visam à redução da produção de resíduos de embalagens, estimulando-se a reutilização e reciclagem de embalagens pós-consumo (CE, 1994). Ainda de acordo com a diretiva, a soma dos níveis das concentrações de Cd, Cr, Pb e Hg presentes nas embalagens ou nos componentes de embalagens não deve exceder 0,01 % m/m.

No Brasil, a resolução RDC nº 52/2010 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece as disposições sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos (ANVISA, 2010). Em relação aos contaminantes inorgânicos, estabelece os teores máximos de Sb, As, Ba, Cd, Pb, Cr, Hg Se e Zn que os corantes utilizados na produção de embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos não podem conter (Tabela 1).

Tabela 1 – Teores máximos permitidos de elementos potencialmente tóxicos em embalagens conforme Resolução ANVISA RDC nº 52/2010

<b>Elemento</b>	<b>Teor máximo permitido (% m/m)</b>
Antimônio	0,050
Arsênio	0,005
Bário	0,010
Cádmio	0,010
Chumbo	0,010
Crômio	0,100
Mercúrio	0,005
Selênio	0,010
Zinco	0,200

A determinação de contaminantes em embalagens é realizada em sua grande maioria nas embalagens utilizadas em alimentos e nos produtos em que a embalagem é parte integrante e que pode, ocasionalmente, ser ingerida acidentalmente pelas pessoas. Porém, o uso cada vez maior das embalagens, especialmente as plásticas, que levam um longo tempo para se degradar, tem aumentado a preocupação com o descarte indiscriminado. Portanto, o monitoramento de elementos tóxicos nas embalagens, principalmente as plásticas, é um aspecto relevante que deve estar incluído nos sistemas de qualidade de empresas, visando à minimização dos impactos no ambiente.

Em geral, a determinação de elementos potencialmente tóxicos em embalagens é feita por métodos bem estabelecidos, como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria

de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Essas técnicas, geralmente, requerem a introdução do analito em solução e embora seja possível a determinação com excelente sensibilidade em menos de 1 minuto, a conversão da amostra em uma solução representativa pode ser demorada e onerosa. O preparo das amostras pode envolver uma substancial transformação da espécie química de interesse para uma forma apropriada à aplicação do método de determinação escolhido, do elemento a ser determinado e sua concentração, da precisão e da exatidão desejadas. Na grande maioria dos casos, as amostras são preparadas na forma de soluções utilizando-se procedimentos de decomposição ácida, os quais podem resultar na dissolução incompleta do material.

Na digestão de materiais plásticos a dissolução incompleta do material pode ocorrer devido aos altos teores de óxidos não solúveis (1-20% em massa) no ácido utilizado na digestão que alguns polímeros podem conter em sua composição. Quando isto ocorre, diferentes métodos de preparação precisam ser utilizados para obter a completa dissolução do polímero (WOLF; THOMAS; BOHLKE, 1998).

Além disso, o pré-tratamento da amostra pode ser a etapa de maior custo e na qual se cometem mais erros. As principais fontes de erros sistemáticos durante o preparo de amostras são as contaminações pelo ar, reagentes e instrumentação utilizada, e as perdas de elementos por volatilização e adsorção, que podem ser críticas para a determinação dos analitos, comprometendo a exatidão e precisão dos resultados (TOLG; TSCHOPEL, 1994).

Uma alternativa ao preparo de amostras por decomposição é a análise direta de sólidos, que utiliza um mínimo ou nenhum tratamento prévio da amostra. A análise direta de sólidos ainda apresenta uma série de vantagens quando comparada com os procedimentos convencionais: (i) redução do tempo de preparo da amostra e aumento da taxa de amostragem, (ii) minimização dos riscos de contaminação, (iii) minimização das perdas do analito por volatilização, (iv) diminuição ou eliminação do uso de reagentes e geração de resíduos e (v) possibilidade de analisar pequenas quantidades de amostra (0,01 a 1,0 mg) (KURFÜRST, 1998).

Frente ao exposto, o desenvolvimento de métodos de análise direta, sem nenhum ou com mínimo pré-tratamento da amostra, sempre despertou grande interesse. A análise direta de sólidos pode ser realizada na forma de suspensões ou amostragem direta e pode utilizar diversos métodos analíticos.

Dentro os métodos utilizados estão à amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GFAAS) (VALE; OLESZCZUK; SANTOS, 2006; NOMURA; SILVA; OLIVEIRA, 2008; RESANO; VANHAECKE; LOOS-VOLLEBREGT, 2008), a amostragem direta de sólidos com vaporização eletrotérmica por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (SS-ETV-ICP OES) (RESANO; VANHAECKE; LOOS-VOLLEBREGT, 2008) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (SS-ETV-ICP-MS) (RESANO; VANHAECKE; LOOS-VOLLEBREGT, 2008), a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) (GREENBERG; BODE; FERNANDES, 2011), a ablação com laser em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP OES) (HEMMERLIN et al., 1997) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) (KOCH; GUENTHER, 2011) e a espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) (WEST et al., 2009; TSUJI et al., 2010).

Com referência aos polímeros, destacam-se a SS-GFAAS (VOLLKOPF; LEHMANN; WEBER, 1987; RESANO et al., 2000a; RESANO; BRICENO; BELARRA, 2009), a SS-ETV-ICP-MS (RESANO et al., 2000b), a INAA (HOGEWONING; BODE, 2000; NOMURA et al., 2000), LA-ICP OES (HEMMERLIN; MERMET, 1997; HEMMERLIN et al., 1997), LA-ICP-MS (RESANO; GARCIA-RUIZ; VANHAECKE, 2005; STEHRER et al., 2010) e XRF (NAKANO; NAKAMURA, 2003)

Porém, esses métodos analíticos podem apresentar dificuldades para a análise direta de embalagens plásticas. Considerando-se os teores de contaminantes regulamentados pela CE e ANVISA (Tabela 1), o uso de SS-GFAAS, SS-ETV-ICP-MS e LA-ICP-MS poderá ser inviável para o caso de amostras contendo altas concentrações, além de haver riscos de graves problemas de contaminação nestes equipamentos. No caso de LA-ICP-MS existe, também, a dificuldade adicional do transporte da massa amostrada pelo laser desde a câmara de ablação até o ICP. Esta mesma dificuldade é observada para LA-ICP OES, apesar de o método apresentar sensibilidade adequada para a análise de amostras com concentrações da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ . Dependendo da matriz, aerossóis heterogêneos podem limitar a precisão das medidas devido a diferenças de evaporação e ionização dentro do ICP (KOCH; GUENTHER, 2011). Também pode ocorrer contaminação cruzada, durante o transporte da amostra, caso não haja uma limpeza adequada da câmara de ablação e do percurso analítico até o ICP.

A análise por ativação neutrônica instrumental, reconhecida como um método primário desde 2008 (GREENBERG; BODE; FERNANDES, 2011), permite a análise direta

de sólidos e a determinação de baixas concentrações. Porém necessita de um reator com fluxo de nêutrons adequado e uma instrumentação complexa, além de recursos humanos altamente qualificados, o que dificulta sua implementação (NOMURA; OLIVEIRA, 2010).

Dentre os métodos citados, XRF apresenta sensibilidade adequada e já é aplicada com sucesso na análise direta de inúmeras matrizes. O fato de ser um método não destrutivo, rápido e multielementar, características que são aliadas às diferentes configurações possíveis (EDXRF, SRXRF, TXRF, WDXRF) e à possibilidade da análise de superfícies, do mapeamento químico e/ou a obtenção de imagens 2D e 3D, faz da técnica uma das mais versáteis para a análise direta de sólidos (WEST et al., 2009). Além disso, o desenvolvimento de tubos de raios X de baixa energia miniaturizados possibilitou o desenvolvimento de equipamentos portáteis, ampliando a aplicação do método para a análise *in situ* das mais variadas matrizes (HOU; HE; JONES, 2004).

Neste contexto, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, conhecida como Laser Induced Breakdown Spectroscopy, com acrônimo LIBS, também é uma ferramenta que possui características que permitem a análise direta de polímeros. Para os polímeros, não há necessidade de tratamento prévio da amostra e a sensibilidade é apropriada para a maioria dos analitos de interesse (GODOI et al., 2009). Além disso, possibilita a amostragem em diferentes pontos e profundidades, permitindo o mapeamento químico em 2D e 3D da amostra (NICOLAS; MATEO; PINON, 2007).

### **1.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser – LIBS**

A utilização do laser para fins analíticos ocorreu pela primeira vez em 1962 para produzir vapores na superfície de materiais metálicos e não metálicos. Os vapores foram excitados por um laser para formar um microplasma com objetivo de detectar seu espectro de emissão (BRECH; CROSS, 1962). Em 1964, o plasma induzido por laser foi utilizado não somente para promover a ablação, mas também como fonte de excitação. Foram construídas curvas analíticas baseadas nas emissões de linhas atômicas e/ou iônicas de cromo e níquel, detectadas diretamente no plasma induzido na superfície de amostras de aço. Com este experimento LIBS tornou-se uma técnica espectrométrica para a análise direta de amostras sólidas (RUNGE; MINCK; BRYAN, 1964). Porém, devido ao elevado custo da instrumentação e baixo desempenho analítico, a técnica passou por um período de estagnação durante as décadas de 1960 e 1970 (WINEFORDNER et al., 2004).

No início dos anos 1980 a técnica começou a ser difundida para fins analíticos e surgiram trabalhos relatando a detecção de Cl e F no ar (CREMERS; RADZIEMSKI, 1983), detecção de Be em filtros de carvão (RADZIEMSKI; CREMERS; LOREE, 1983), análise de aerossóis (RADZIEMSKI et al., 1983), Al, B, Be, Ca, Cs, K, Li, Mg, Na e Rb em soluções aquosas (CREMERS; RADZIEMSKI; LOREE, 1984), Al, Cu, Fe, In, Mo, Ni, Pb e Ti em aço (CREMERS, 1987) e U em solução (WACHTER; CREMERS, 1987).

Porém, somente em meados da década de 1990, a técnica começou a despertar um maior interesse com o desenvolvimento de lasers mais estáveis e robustos, sistemas ópticos de alta resolução em um amplo intervalo espectral e detectores mais sensíveis (ICCD, *Intensified Charge Coupled Device*) que permitem uma melhor resolução temporal e discriminação entre os espectros de emissão e de fundo (*continuum* do plasma).

LIBS baseia-se na espectrometria de emissão óptica e emprega a microamostragem por ablação por laser e formação de um microplasma para a determinação dos elementos químicos presentes na amostra. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. As propriedades da amostra também determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de ablação, formação do plasma, excitação e emissão atômica e/ou molecular (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006; SINGH; THAKUR, 2007).

Em geral, a técnica emprega um feixe de laser pulsado com alta irradiância, da ordem de  $\text{GW cm}^{-2}$  para pulsos com duração de nanosegundos (ns), que é focalizado sobre a superfície da amostra, formando um plasma de alta temperatura (8000 a 20000 K). Uma fração da radiação emitida pelo plasma é coletada por um sistema óptico e transferida para um espectrômetro que dispersa as radiações emitidas pelas espécies atômicas e iônicas presentes no plasma.

O espectro obtido é utilizado para determinar os elementos constituintes da amostra (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006; MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006) e é analisado nas regiões UV-VIS, utilizando-se um mini-espectrômetro ou um espectrômetro com arranjo óptico com montagem Echelle (resoluções entre 5000 e 20000). Em algumas aplicações pode-se utilizar um monocromador seqüencial (Czerny-Turner, por exemplo). Embora uma variedade de lasers ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , KrF, XeCl) possam ser utilizados, o mais comum é o de Nd:YAG (íon  $\text{Nd}^{+3}$  incorporado no cristal de YAG - granada de ítrio e alumínio, do

inglês *yttrium aluminum garnet*). Também podem ser utilizados lasers com regimes temporais de pico (ps) e femtosegundos (fs), porém a maioria dos trabalhos da literatura emprega lasers com pulsos de ns.

O início, a formação e o decaimento do plasma são processos complexos. A absorção da radiação proveniente do laser ocorre através do mecanismo de *bremmstrahlung inverso* e envolve colisões entre fótons, elétrons e átomos ou moléculas (RUSSO; MAO; MAO, 2002; CREMERS; RADZIEMSKI, 2006). A excitação eletrônica para níveis específicos de energia depende de fatores como o equilíbrio termodinâmico e interações entre átomos e moléculas, geralmente influenciados pela característica da matriz. Após o pulso de laser (tipicamente entre 1 e 10 ns), o plasma decai em um intervalo de alguns microssegundos, dependendo da energia do laser depositada e pressão da atmosfera de ablação (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

O espectro de emissão altera-se com a evolução temporal do plasma. Nos instantes iniciais, é caracterizado pela emissão do *continuum* e espécies iônicas excitadas. O *continuum* é a “luz branca” emitida pelo plasma devido às reações de recombinação dos elétrons livres com os íons e de fenômenos relacionados ao *bremmsstrahlung*. Com o decaimento do plasma, o espectro começa a ser caracterizado pela radiação emitida por átomos neutros e moléculas simples formadas pela recombinação de espécies atômicas. Durante o decaimento é observada a diminuição da intensidade de emissão da radiação proveniente do *continuum* (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

A Figura 1 apresenta um esquema típico de um espectrômetro LIBS constituído por um laser Q-switched, um conjunto óptico, uma unidade de detecção e um computador para controle e processamento de dados. Neste sistema, quando a lente convergente focaliza um pulso de laser na amostra, as moléculas componentes do material são dissociadas tanto em seus constituintes atômicos, devido à ruptura das ligações moleculares, quanto em íons e elétrons devido à ruptura das ligações eletrônicas no ponto focal da lente. Essa ruptura (breakdown) é promovida pelo gradiente de campo elétrico intenso do laser que acompanha a focalização (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006; PASQUINI et al., 2007; FANTONI et al., 2008).

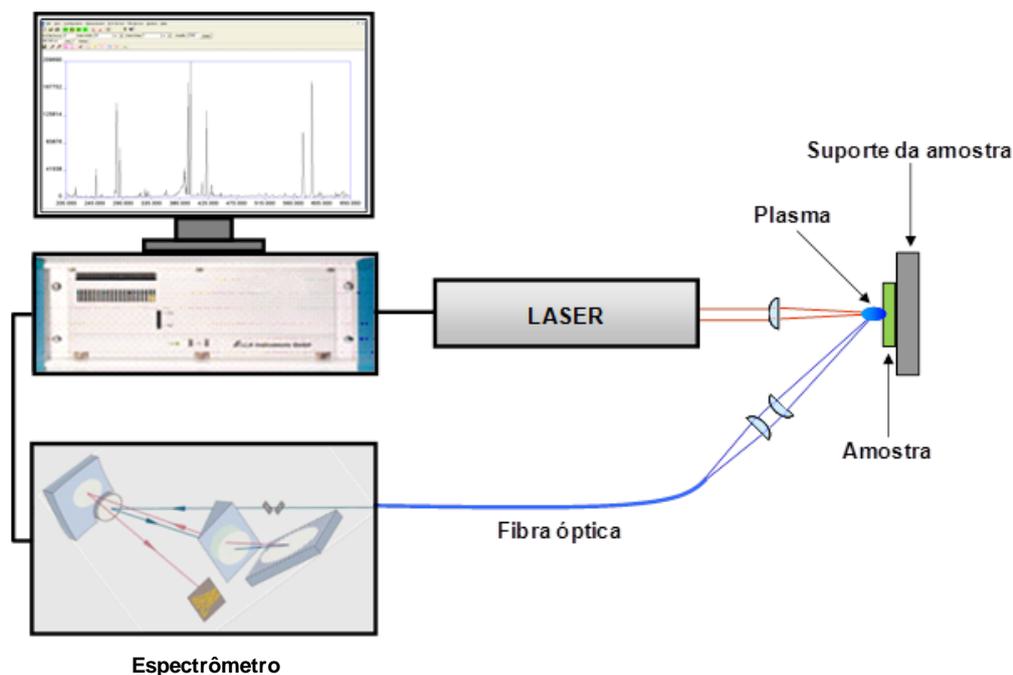


Figura 1 - Esquema de um sistema LIBS.

Dentre as características da técnica as mais relevantes para sua aplicação na elucidação de problemas analíticos são:

- pode ser aplicada diretamente em amostras sólidas, líquidas e gasosas sem ou com mínima necessidade de pré-tratamento ou procedimentos de decomposição;
- permite análises elementares de superfícies e diferentes profundidades em amostras sólidas, com resolução espacial de poucos  $\mu\text{m}$ ;
- pode ser utilizada em ambientes insalubres e no monitoramento à distância de amostras perigosas;
- análises rápidas com curto tempo de aquisição do espectro (1 a 10 espectros por segundo, dependendo taxa de repetição do laser);
- possibilidade da construção de equipamentos portáteis que podem ser levados a campo.

Frente a essas características, é de se esperar que LIBS venha ocupar um lugar de destaque em laboratórios de desenvolvimento de materiais, de processos tecnológicos, entre outras aplicações, além da possibilidade de uso em laboratórios móveis para monitoramento ambiental *in situ* e em tempo real. Aliado a essas características, o desenvolvimento de lasers mais compactos e com menor duração do pulso, policromadores de ampla faixa espectral e detectores altamente sensíveis também tem contribuído para o aumento do interesse na técnica.

Na última década os avanços e perspectivas da técnica têm sido revisados por inúmeros artigos publicados, demonstrando o crescente interesse pelo seu desenvolvimento e consolidação (RADZIEMSKI, 2002; SONG; LEE; SNEDDON et al., 2002; TOGNONI et al., 2002; VADILLO; LASERNA, 2004; WINEFORDNER et al., 2004; PASQUINI et al., 2007; SALLE; MAUCHIEN; MAURICE, 2007; CREMERS; CHINNI, 2009; FORTES; LASERNA, 2010; GAUDIUSO et al., 2010; HAHN; OMENETTO, 2010). O crescimento do interesse também pode ser atestado pelos trabalhos relatando aplicações nas mais diversas matrizes como ligas metálicas (CANEVE et al., 2006; ELHASSAN et al., 2008; INAKOLLU et al., 2009), amostras arqueológicas (GIAKOUMAKI; MELESSANAKI; ANGLOS, 2007; ALBERGHINA et al., 2011), obras de arte (MARCKZAK et al., 2008; OSTICIOLI; WOLF; ANGLOS, 2008), solos (SANTOS JUNIOR et al., 2009; POPOV; COLAO; FANTONI, 2010; YANG et al., 2010; DELL'AGLIO et al., 2011; ISMAEL et al., 2011), materiais biológicos (ADAMSON; REHSE, 2007; SANTOS JUNIOR et al., 2008; CALVO et al., 2009), tecidos vegetais (NUNES et al., 2009; TREVIZAN et al., 2009; NUNES et al., 2010), explosivos (GOTTFRIED et al., 2008; RAI; RAI; THAKUR, 2008), jóias (GARCIA-AYUSO et al., 2002), amostras forenses (TASCHUK; TSUI; FEDOSEJEVS, 2006; CAHOON; ALMIRALL, 2010), madeira (MARTIN et al., 2005), papel (HAKKANEN; KORPPI-TOMMOLA, 1998; HAKKANEN et al., 2001), fármacos (CARVALHO et al., 2010) e materiais poliméricos (SIDDIQUI; GONDAL; REDWHI, 2008; GODOI et al., 2009; LASHERAS; BELLO-GALVEZ; ANZANO, 2010; BOUERI et al., 2011; GODOI et al., 2011).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A análise de embalagens plásticas e polímeros visando à determinação de elementos pode ser feita por técnicas espectroanalíticas bem estabelecidas (GFAAS, ICP OES e ICP-MS), além da espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). Não há relatos da utilização de LIBS diretamente na determinação de contaminantes em embalagens, porém há trabalhos que relatam a aplicação na identificação e classificação de polímeros. Nesta revisão serão apresentados trabalhos relatando determinações em embalagens plásticas e polímeros.

### 2.1. Análise de embalagens plásticas e polímeros

Um dos métodos mais interessantes para análise de polímeros empregando LA-ICP OES foi desenvolvido por Hemmerlin et al. (1997), visando à determinação de elementos inorgânicos presentes em aditivos e utilizados na produção de PVC. Foram preparados 6 padrões de PVC contendo diferentes concentrações de aditivos contendo Al, Ba, Ca, Cd, Mg, Na, Pb, Sb, Sn e Ti. Os resultados obtidos foram comparados com os determinados por NAA e XRF, as amostras também foram digeridas e analisadas por ICP OES. Segundo os autores resultados satisfatórios foram obtidos para Al, Ca, Cd, Mg, Sb, Sn e Ti com repetibilidade entre 1,6 e 5% e reprodutibilidade entre 2 e 5%. Correlações adequadas com os três métodos alternativos avaliados foram obtidas para a maioria dos elementos, apenas para Ba, Na e Pb as correlações não foram satisfatórias.

Nomura et al. (2000) determinaram As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Se, Ti e Zn em embalagens plásticas e resíduos hospitalares por INAA. Padrões para a comparação com os resultados obtidos nas amostras foram preparados pipetando alíquotas de soluções padrão dos elementos em papel de filtro. De acordo com os autores os resultados indicaram que os teores de elementos potencialmente tóxicos nas embalagens não são altos, com exceção da concentração de Sb ( $190 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nas amostras produzidas com PET.

Perring et al. (2001) determinaram Pb, Cd, Cr e Hg por ICP-MS, ICP OES e CVAAS em embalagens utilizadas na indústria alimentícia. Foram avaliadas embalagens de polietileno (PE), polietileno de alta densidade (PEAD), polietilenoteraftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), papel, papel com filme de polietileno e dois tipos de filmes plásticos.

As amostras foram digeridas em sistema de decomposição de alta pressão (HPA) e em frascos fechados por radiação micro-ondas (MW). Os limites de detecção obtidos para Pb foram de  $9 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP OES e  $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP-MS; para Cd foram de  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP OES e  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP-MS; para Cr foram de  $3 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP OES e  $0,12 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP-MS e para Hg foram de  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$  por CVAAS e  $0,12 \mu\text{g l}^{-1}$  por ICP-MS. Todos os materiais analisados continham Pb, Cd e Hg em concentrações menores que  $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . A concentração total de Cr, que inclui Cr(III) e Cr(VI), ficou entre  $1,5$  e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A análise direta de amostras de plásticos utilizando SS-GFAAS para determinar Cu, Mn e Rb em amostras de poliéster, perlon e nylon e Cd em PVC e PP foi realizada por Völlkopf, Lehmann e Weber (1987). Os resultados foram comparados com os obtidos por FAAS e em soluções de referência, apresentando coeficientes de variação menores que 10%.

A determinação direta de Cd em amostras de polietileno por espectrometria de fluorescência de raio-X com reflexão total (EDXRF) foi feita por SIMMROSS et al. (1997). Os autores utilizaram quatro materiais de referência produzidos pelo Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) que continham entre  $40$  e  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  Cd, concluindo que esta técnica pode ser utilizada para determinações nesta faixa de concentração.

A quantificação de Pb, Cd e Sb em rejeitos de plásticos utilizados para reciclagem utilizando FAAS, ICP OES e EDXRF foi realizada por Ernest, Popp e Van Eldik (2000). Para as análises por FAAS e ICP OES as amostras foram moídas em moinho criogênico e digeridas em forno de microondas. Para a análise por EDXRF a solução digerida foi misturada com carvão ativado e solução  $5 \text{ mol l}^{-1}$  NaOH. A solução foi agitada e o resíduo separado da solução, em seguida secou-se por  $8 \text{ h}$  a  $80^\circ \text{ C}$  e realizaram-se as medidas. Os resultados obtidos para o Cd foram comparados com os obtidos usando material de referência certificado (PEBD IRMM VDA 001-004 contendo entre  $40$  e  $400 \mu\text{g g}^{-1}$  Cd). Não foi observada diferença significativa nos resultados e os limites de detecção foram de  $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$  Cd;  $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$  Pb e  $7,9 \mu\text{g g}^{-1}$  Sb.

Vanhaecke et al. (2000) realizaram a determinação de Al, Ba, Cd, Cu, Mn, Pb e Ti em amostras de polietileno usando ICP-MS com vaporização eletrotérmica em forno de grafite. Foram estudados dois métodos de calibração: calibração externa usando uma solução-padrão aquosa e adição de analito. Os resultados obtidos foram comparados com análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). A calibração com o método das adições de analito apresentou os melhores resultados (diferença média entre os valores obtidos e os valores de

referência foi de 3%). Os autores também observaram que, com exceção do Ba, os resultados obtidos utilizando calibração externa também foram aceitáveis.

A determinação de Co, Mn, P e Ti em polietilenoteraftalato (PET) em amostras sólidas usando ICP-MS com vaporização eletrotérmica em forno de grafite também foi realizado por Resano et al. (2000). Para permitir a determinação de P, os autores utilizaram uma mistura de Pd e ácido ascórbico como modificador químico. Como métodos de calibração foram utilizados a calibração externa com uma solução padrão aquosa ou um sólido padrão e adição de analito. Os resultados foram comparados com os obtidos por ICP OES, após dissolução da amostra, e espectrometria de fluorescência de raios-X.

Nakano e Nakamura (2003) determinaram V, Cr, Co, Ni, Ge e Sb em materiais plásticos (PET, PE, PP, PS, ABS) usando XRF. Um dos aspectos interessantes deste trabalho foi a calibração com padrões preparados a partir de resina de poliéster (Clear polyester, Epoch Co.) e resina de poliuretano (GK cast AL1010A e AL1010B Alpha Giken Co.), adicionando-se uma solução-padrão de compostos organometálicos em xileno. As pastilhas resultantes, utilizadas para a calibração, apresentaram uma boa homogeneidade e excelente durabilidade. Os limites de detecção obtidos foram de  $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$  V,  $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$  Cr,  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$  Co;  $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$  Ni,  $0,066 \text{ mg kg}^{-1}$  Ge e  $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$  Sb. Os resultados apresentaram boa concordância com os obtidos por FAAS.

Um método que utiliza a amostragem de suspensões e nebulização com uma sonda ultra-sônica para determinar Cr, Cd e Pb em amostras de PS e PVC por ICP-MS com vaporização eletrotérmica em forno de grafite foi proposto por Li e Jiang (2006). As amostras foram moídas e peneiradas para obter partículas menores que  $100 \mu\text{m}$ . Como métodos de calibração foram utilizados a adição de analito e a diluição isotópica. Os limites de detecção obtidos nas amostras foram de  $6-9 \text{ ng g}^{-1}$  Cr,  $1-2 \text{ ng g}^{-1}$  Cd e  $8-11 \text{ ng g}^{-1}$  Pb.

A análise de resíduos de polímeros foi feita Stehrer et al. por LA-ICP-MS (STEHNER et al., 2010). Os estudos concentraram-se principalmente na detecção de As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Sn. Para calibração foram utilizados os materiais de referência NIST 610 (Trace elements in glass) e ERM EC681k (PEBD). De acordo com os autores a heterogeneidade dos materiais de calibração e das amostras foi responsável pela baixa exatidão nas determinações de As, Cd, Hg e Sb. A diminuição do tamanho das partículas dos polímeros usando moagem criogênica melhorou a exatidão e precisão das medidas.

## 2.2. Análise de materiais poliméricos por LIBS

Embora LIBS já possa ser considerada uma importante ferramenta analítica para análises de um grande número de matrizes, a aplicação na análise de polímeros ainda é um grande desafio. A dificuldade para aplicação na determinação de impurezas e contaminantes em materiais poliméricos deve-se ao pronunciado efeito de matriz, relacionado à grande diversidade de polímeros com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Em comparação com a análise de amostras metálicas, a análise de materiais poliméricos com LIBS é muito mais sensível à interação entre o plasma e o ar ambiente, uma vez que podem ocorrer emissões devido a elementos e compostos orgânicos, resultantes da dissociação de moléculas e/ou a recombinação entre o plasma e o ar (BAUDELET et al., 2007). A maioria dos trabalhos encontrados na literatura refere-se à identificação de polímeros.

Um dos primeiros trabalhos relatando a aplicação de LIBS para a identificação de polímeros foi desenvolvido por Sattmann et al. (1998). Foram avaliadas garrafas plásticas produzidas com 5 diferentes polímeros (PEAD, PEBD, PP, PET e PVC). De acordo com os autores, as garrafas de plástico apresentam uma grande variedade de cores e aditivos químicos que podem influenciar as propriedades do polímero. Assim, visando restringir o número de amostras, mantendo a variedade de material a mais ampla possível, várias garrafas de um determinado polímero com cores semelhantes foram misturadas. Foi produzida uma amostra contendo corantes e aditivos tipicamente utilizados na produção de garrafas verdes produzidas com PEAD. Para a obtenção dessas amostras as garrafas foram lavadas e secas por 3 - 4 horas entre 80 e 90 °C. Em seguida, foram retalhadas em pedaços de 3 a 5 mm, misturadas e aquecidas em uma prensa com molde. A identificação do PET baseou-se na medida da razão das intensidades das linhas C I 247,86 nm e H I 486,13 nm e a do PVC a partir da linha Cl I 725,66 nm. Uma avaliação dos espectros obtidos com polímeros puros foi feita com redes neurais. Essa avaliação permitiu a identificação com exatidão de 93 a 96 % para PE e PP e > 99% para PET e PVC.

Anzano et al. (2000) também avaliaram LIBS para identificação de PEAD, PEBD, PVC, PET, PP e PS. Os espectros obtidos com esses polímeros foram comparados com bibliotecas de referência espectral armazenadas em um computador. Essas bibliotecas contêm espectros representativos de diferentes grupos de amostras de plásticos reciclados. O método permitiu identificar quase todos os plásticos analisados com 90-99% de acerto.

Fink, Panne e Niessner (2002) propuseram um método para a análise direta de polímeros termoplásticos reciclados por LIBS, empregando-se um espectrômetro Echelle de alta resolução e métodos multivariados como PLS, PCR e seleção de subconjunto de variáveis com um algoritmo genético, que permitiram uma melhor seletividade e sensibilidade para esse tipo de matriz. Os limites de detecção foram da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$  empregando a linha C I 247,856 nm como padrão interno. Experimentos realizados em uma extrusora, dentro de uma usina de reciclagem, demonstraram a capacidade de LIBS para análise de processos *on-line*.

A caracterização de plásticos usando LIBS foi avaliada por Anzano et al. (2006). Os autores usaram amostras de frascos plásticos produzidos com PEAD, PEBD, PET, PVC, PP e PS. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços (3x3 cm) e, em seguida, coladas com fita dupla-face e presa a uma lâmina de vidro. Cinco amostras de diferentes tipos de plástico foram escolhidas aleatoriamente para a construção da biblioteca, enquanto outras amostras foram usadas para identificação. Um espectrômetro compacto foi desenvolvido para classificação de diferentes tipos de polímeros, conjuntamente com um software para a aquisição e processamento dos dados.

A identificação de diferentes tipos de plásticos para o gerenciamento e reciclagem de resíduos utilizando LIBS foi realizada por Gondal e Siddiqui (2007). Foram avaliados PEAD, PEBD, PP, PS, PET e PVC. A identificação dos diferentes tipos de plásticos foi feita com a razão das intensidades das linhas de C I 247,86 nm e H I 388,47 nm. Os autores destacaram que LIBS pode ser utilizada como uma excelente ferramenta para a triagem de diferentes tipos de plásticos na gestão de resíduos.

Anzano et al. (2008) desenvolveram um método para a classificação de plásticos pós-consumo por LIBS determinando as razões das intensidades de emissão das linhas C I 247,9 nm, H I 656,3 nm, N I 746,8 nm, O I 777,2 nm e bandas de C<sub>2</sub> em 516 nm (sistema SWAN) e CN em 388 nm. Foram avaliados os seguintes polímeros: PET, PVC, OS, PE e PP. Os resultados obtidos demonstraram que as razões mais importantes foram H I 656,3 nm / C I 247,9 nm e C I 247,9 nm / C<sub>2</sub> 516 nm. De acordo com os autores todos os polímeros avaliados podem ser classificados de acordo com a intensidade das razões. Destaca-se ainda o excelente potencial do método para análise em tempo real de materiais reciclados.

O potencial de LIBS para a identificação de polímeros também foi avaliado visando sua aplicação *in situ* na identificação de “dispositivos explosivos improvisados” em áreas rurais da Colômbia (DIAZ; HAHN; MOLINA, 2009). Desenvolveu-se um método para

identificação dos polímeros comumente utilizados como revestimento destes tipos de explosivos utilizando-se o coeficiente de Pearson e comparação com bibliotecas de referência espectral. Na análise dos espectros foram testadas linhas de emissão de Al, C, Fe e Si. Como amostras foram utilizados produtos comerciais de fácil aquisição: tubos de PVC e PP utilizados em instalações hidráulicas e garrafas plásticas de PEAD, PET e PS.

A identificação de polímeros por LIBS por diferentes métodos estatísticos foi avaliada por Lasheras, Bello-Galvez e Anzano (2010). Os autores utilizaram a correlação linear, correlação de classes e o método das coordenadas normalizadas na identificação de PEAD, PEBD, PP, PS, PET, PVC e PTFE. Obtiveram-se acerto de 100% na identificação pelo método de correlação linear e de 98,2% para os métodos das coordenadas normalizadas e correlação de classes.

Gregoire et al. (2011) avaliaram LIBS para identificar e diferenciar polímeros alifáticos e aromáticos. Foram analisados sete polímeros alifáticos e 4 polímeros aromáticos. Segundo os autores, foi possível classificar os polímeros utilizando a intensidade de emissão das bandas de Swan do radical  $C_2$  em 437,1 nm, 473,7 nm, 516,5 nm, 563,5 e 619,1 nm, uma vez que a intensidade é dependente da natureza e da quantidade de ligações C-C presentes no polímero. Também demonstrou-se que a classificação pode ser feita por diferentes métodos, como a razão entre linhas, PCA e PLS.

Uma comparação de métodos multivariados para a identificação de polímeros por LIBS também foi feita com PEAD, PEBD, PP, PET e PS (ANZANO et al., 2011). Foram comparados os resultados obtidos utilizando-se PCA e HCA. De acordo com os autores, HCA classificou os polímeros em dois grupos, permitindo a identificação dos polímeros de uma maneira mais rápida e fácil, ao passo que o PCA pode ser usado para extrair informações a respeito da estrutura química dos polímeros.

A combinação de ANN e LIBS também foi utilizada para identificar oito polímeros diferentes. Foram obtidos acertos entre 81 e 100% na identificação dos polímeros. O maior acerto foi para PVC, com todas as 10 amostras sendo corretamente identificadas. De acordo com os autores, o efeito de matriz influencia o desempenho do modelo de identificação para tipos similares de polímeros.

Em duas contribuições publicadas pelo grupo de pesquisa do CENA-USP, LIBS foi utilizado para avaliar a contaminação de brinquedos plásticos de baixo custo. No primeiro trabalho (GODOI et al., 2009), identificou a presença de Ba, Cd, Cr e Pb nas amostras de brinquedos avaliadas. Os sinais de LIBS foram comparados com as concentrações obtidas por

ICP OES após digestão ácida das amostras. Uma razoável correlação foi encontrada, indicando que LIBS pode ser utilizado como um método rápido de triagem para investigação da presença de contaminantes em brinquedos plásticos.

Na segunda contribuição (GODOI et al., 2011), ferramentas quimiométricas foram utilizadas para classificar brinquedos contaminados de acordo com os teores máximos permitidos pela legislação brasileira. Foram avaliadas 51 amostras de brinquedos com diferentes teores de Cd, Cr e Pb, que foram determinados por ICP OES após digestão ácida. As amostras foram divididas em duas classes (acima e abaixo do teor máximo permitido pela legislação) e três modelos de classificação foram construídos utilizando SIMCA, PLS-DA e KNN. Os três modelos permitiram a classificação apropriada dos brinquedos contaminados com Cd, Cr e Pb. Os melhores resultados foram obtidos com KNN, indicando que este modelo pode ser utilizado para a triagem rápida de brinquedos plásticos que não estejam em conformidade com a legislação.

### **3. OBJETIVOS**

Avaliar a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise direta de embalagens plásticas, o efeito da taxa de repetição e número de pulsos do laser no processo de ablação do PEAD e PP e quais propriedades desses polímeros influenciam a ablação.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Instrumentação

#### 4.1.1. Sistema LIBS

O sistema LIBS utilizado nos experimentos é constituído por um laser Q-Switched Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), produzindo pulsos de laser com 6 mm de diâmetro (fator de qualidade  $M^2 < 2$ ), energia máxima de  $365 \pm 3$  mJ e 5 ns de duração (full width at half maximum – FWHM) e um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha) com óptica Echelle (distância focal de 25 cm e abertura numérica de 1:10) e detecção por ICCD Kodak KAF 1001 de 1024 x 1024 pixels. O sistema proporciona uma imagem plana de 24,5 x 24,5 mm<sup>2</sup>. O espectrômetro permite a aquisição de sinais de emissão na região entre 200 e 780 nm, com resolução ( $\lambda/\Delta\lambda$ ) entre 10000 e 20000. A dispersão linear por pixel varia de 5 pm (200 nm) a 19 pm (780 nm).

Os pulsos de laser são focalizados na superfície da amostra com uma lente convergente plano-convexa de sílica fundida (2,54 cm de diâmetro e distância focal de 20 cm (Newport, EUA). A emissão do plasma é coletada por um sistema óptico composto por lentes plano-convexas convergentes de sílica fundida com distância focal de 50 e 80 mm (LLA Instruments GmbH, Alemanha) acoplado, com o auxílio de uma fibra óptica, na fenda de entrada do espectrômetro. Os sinais são digitalizados em sistema de 16 bits e processados por computador.

A energia dos pulsos do laser foi monitorada com um detector equipado com sensor piroelétrico (FieldMax II-P, Coherent, EUA). A Figura 2 apresenta a foto do sistema LIBS.

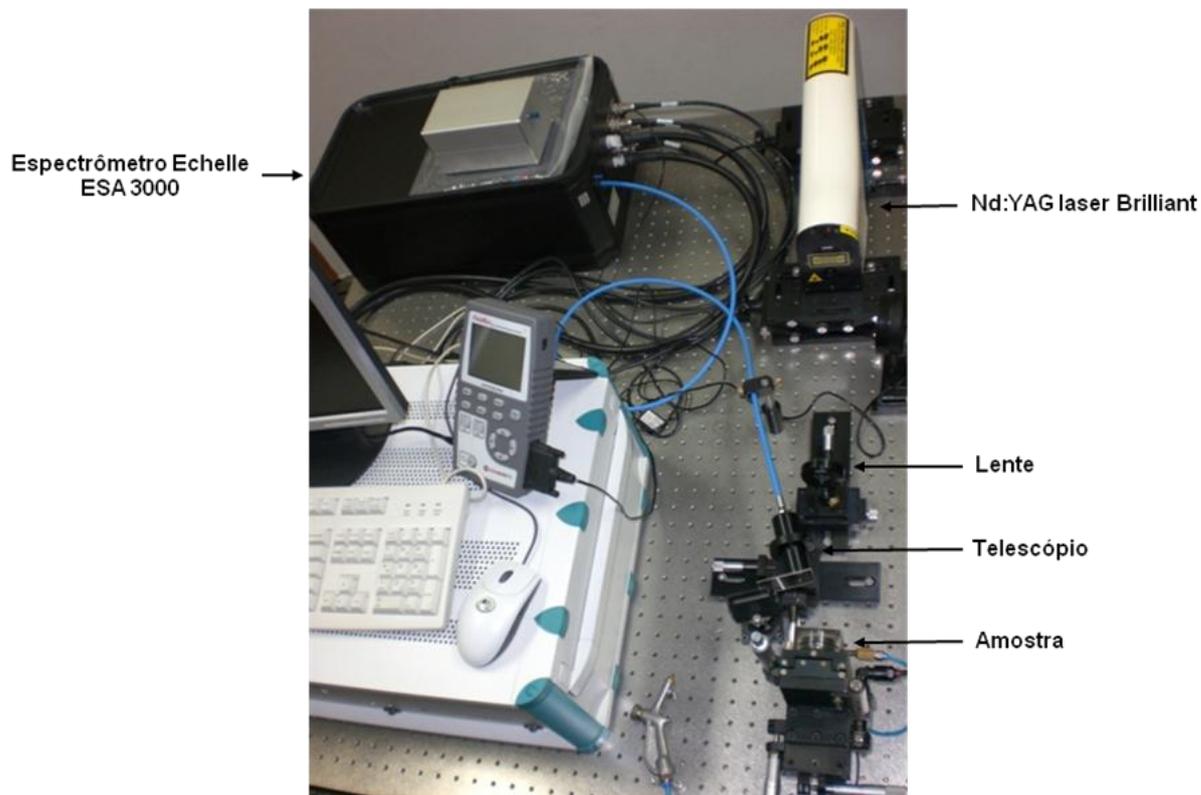


Figura 2 - Foto do arranjo experimental utilizado nos experimentos com LIBS

#### 4.1.2. Análise térmica

As placas poliméricas utilizadas na construção das curvas de calibração foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry). A caracterização foi feita em um calorímetro de fluxo de calor TA-QS 100 (TA Instruments) com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . As placas poliméricas foram aquecidas de  $25$  a  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50\text{ ml min}^{-1}$ .

#### 4.1.3. Perfilometria

A topografia das crateras foi analisada em um Perfilômetro Taylor Hobson, modelo SV-C525, no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP-Araraquara. A calibração foi feita a partir de uma superfície padrão (esfera de qualidade óptica) pertencente ao próprio equipamento.

O perfilômetro possui uma ponta de contato de diamante com secção transversal de  $2\text{ }\mu\text{m}$  de raio conectada a uma unidade computadorizada que se desloca com velocidade

de  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ . A aquisição dos dados de perfilometria foi feita pelo software Ultra<sup>®</sup>. O volume, a área e o perfil das crateras foram obtidos com auxílio do software TalyMap<sup>®</sup>.

#### **4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura**

As micrografias das crateras nas amostras de PEAD e PP foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo Stereoscan 440 com detector de elétrons secundários do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). As amostras foram recobertas com platina durante 80 s no metalizador Bal-tec modelo MED 020.

#### **4.2. Padrões sólidos para calibração**

Frente às dificuldades existentes para a calibração, foram desenvolvidos padrões sólidos para obtenção de curvas analíticas de calibração. Esses materiais foram desenvolvidos levando-se em consideração os polímeros mais utilizados na fabricação de embalagens. Assim, foram desenvolvidos padrões poliméricos de PEAD e PP.

Separadamente, os polímeros foram pesados e misturados com pigmento a base de Cr e Pb (PR 104 - CAS Número:12656-85-8) e pigmento a base de Cd (PR 108 - CAS Número: 58339-34-7). A mistura de cada polímero com o pigmento foi colocada em uma injetora (Battenfeld, modelo 350 Plus), com temperatura de injeção de  $200^{\circ}\text{C}$  e pressão de 70 bars. Utilizou-se um ciclo de injeção de 23 s e um de resfriamento de 17 s. Em cada ciclo, 4 placas de  $4,0 \times 3,5 \text{ cm}$  foram moldadas. As porcentagens em massa do pigmento adicionado aos polímeros foram de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 %.

As placas (Figura 3) foram fabricadas por uma empresa do Estado de São Paulo, que solicitou sigilo de seu nome, e doadas ao Grupo de Espectrometria Atômica do CENA pelo Centro de Tecnologia de Embalagens do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA-ITAL).



Figura 3 - Placas poliméricas obtidas após a mistura do polímero com o pigmento a base de Cr e Pb (PR 104)

### 4.3. Amostras

As 60 amostras de embalagens plásticas avaliadas foram adquiridas em pontos comerciais da cidade de Piracicaba-SP. A identificação do polímero utilizado na produção das embalagens foi feita a partir do código numérico e/ou sigla existentes. Para o PEAD é utilizado o número 2 e para o PP o número 5. Dentre as amostras avaliadas, 36 foram produzidas com PEAD e 24 com PP.

Para a análise das amostras, as embalagens foram cortadas em discos de 3,0 cm de diâmetro, fixadas em um porta-amostra e acopladas a um amostrador com controle manual x-y-z desenvolvido no laboratório (Figura 4). Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra por uma lente plano-convexa com 20 cm de distância focal. A distância lente-amostra (LTSD: lens-to-sample distance) foi ajustada de forma a proporcionar um maior valor de área de pico dos elementos de interesse.

Dez espectros acumulados adquiridos em sistema LIBS foram coletados em diferentes posições de cada amostra e a média desses espectros foi utilizada como resultado de uma porção amostrada. Para cada embalagem, três porções foram analisadas. O software ESAWIN, o banco de dados de espectros atômicos e iônicos do National Institute of Standard and Technology (NIST) e algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB<sup>®</sup> versão 7.0 (MathWorks, Natick, EUA) foram utilizados para aquisição e tratamento dos dados.

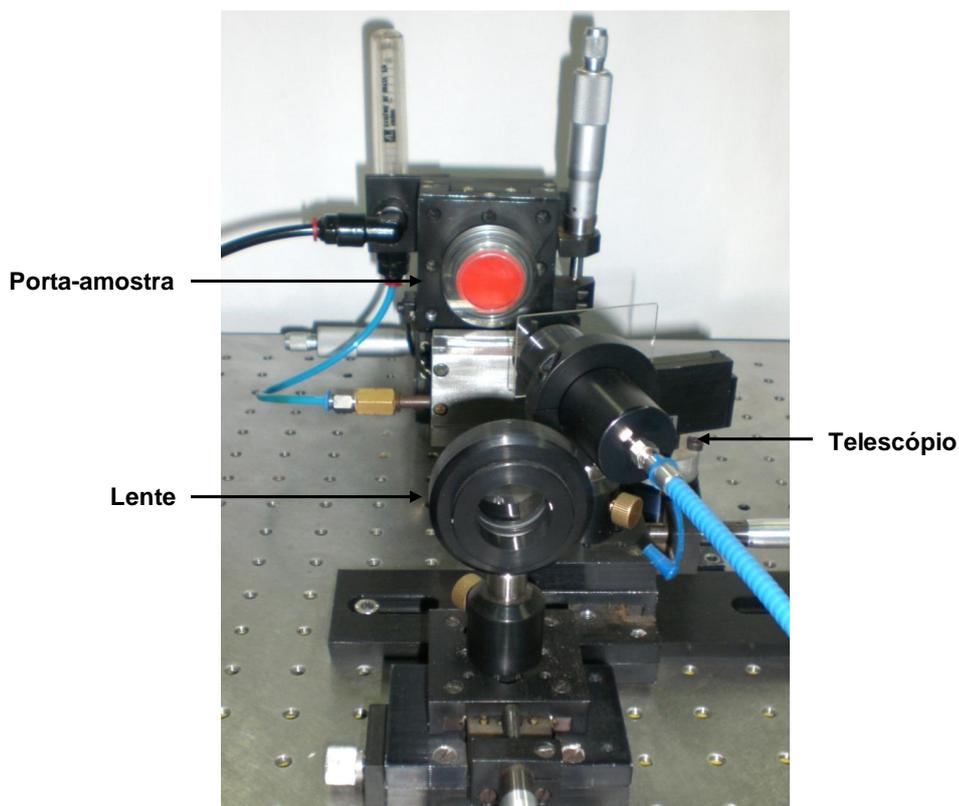


Figura 4 - Esquema experimental com a amostra no porta-amostras da câmara de ablação, lente plano-convexa para focalização do laser e telescópio.

#### 4.4. Preparo de amostras para o método comparativo

Para a comparação dos resultados obtidos por LIBS, amostras digeridas foram analisadas por ICP OES. Para tanto, as amostras foram moídas em um moinho criogênico modelo Freezer Mill 6800 (Spex, EUA) utilizando-se 5 min de pré-congelamento e 10 ciclos de moagem de 3 min com intervalos de 1 min de re-congelamento. Em seguida, as amostras foram digeridas em triplicada em forno de micro-ondas modelo ETHOS 1600 (Milestone, Itália), de acordo com o seguinte procedimento: 100 mg de material foram pesados e transferidos para os frascos de TFM<sup>®</sup>, adicionando-se, então, 6,0 ml de 65% v/v HNO<sub>3</sub> e 1,0 ml de 30% m/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O programa utilizado para digestão das amostras é apresentado na Tabela 2. A etapa de segurança (Etapa 2) foi inserida no programa, uma vez que não se conhecia o comportamento das amostras em relação aos reagentes empregados e a pressão resultante durante a decomposição assistida por micro-ondas em recipientes fechados.

Tabela 2 - Programa de aquecimento para digestão das amostras de embalagens.

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	4	120
2*	2	-
3	4	200
4	5	220
5	36	220

(\*) *Etapa de segurança (sem aquecimento); potência máxima 1000W*

Após a digestão, os digeridos foram transferidos para frascos tipo Falcon®, completando-se o volume para 10 ml com água purificada em sistema Milli-Q e analisados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Varian, Vista RL), com as condições operacionais apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.

<b>Parâmetros Operacionais</b>	
Potência aplicada (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (l min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão do gás auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	0,5
Vazão do gás de nebulização (l min <sup>-1</sup> )	0,7
Vazão da amostra (ml min <sup>-1</sup> )	1,0
Tempo de integração (s)	1 - 5
Linhas de emissão (nm)	Cd I 228,802 Cr II 284.984 Pb II 283,305

#### **4.5. Otimização dos parâmetros instrumentais no sistema LIBS**

Os parâmetros avaliados foram: (i) distância lente-amostra (LTSD), (ii) tempo de atraso, (iii) tempo de integração e (iv) diâmetro de focalização e fluência do laser. Para a

avaliação do efeito do diâmetro de focalização do laser variou-se a LTSD entre 17,0 e 19,0 cm. A otimização dos parâmetros instrumentais utilizados na análise de embalagens plásticas foi feita em placas de PEAD e PP com 0,50 % do pigmento PR 104 (CAS Number: 12656-85-8) contendo Cr e Pb.

#### 4.6. Tratamento dos dados

A análise dos espectros e obtenção dos valores de área de pico, SNR e intensidades de emissão corrigidas foram feitas em rotina do software MatLab<sup>®</sup> desenvolvida em colaboração com o Prof. Dr. Jez W. B. Braga do Departamento de Química da UnB.

Para o cálculo da intensidade, área e razão sinal/ruído (SNR) inicialmente é calculado o desvio padrão do sinal do fundo. Para isso, determina-se a média do sinal de fundo em dois intervalos, um antes ( $I_{\text{antes}}$ ) e outro depois do pico ( $I_{\text{depois}}$ ), em seguida o cálculo é realizado em um fragmento de espectro obtido por LIBS, conforme ilustração da Figura 5. Cabe ressaltar que, nesta tese, SNR refere-se à razão entre o sinal de emissão do analito e o desvio da emissão de fundo (background).

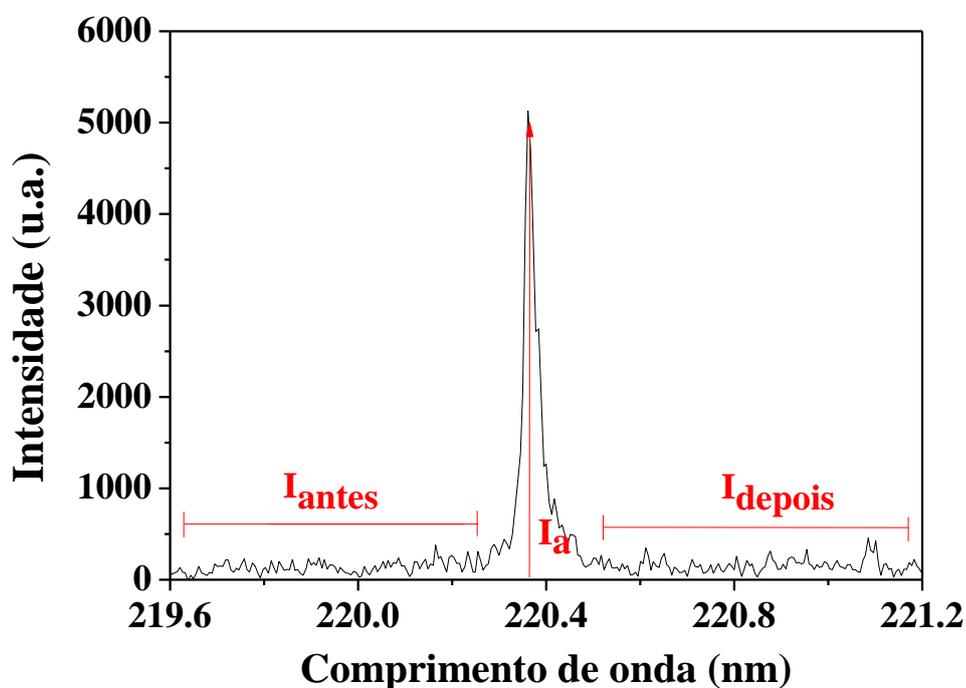


Figura 5 - Fragmento de um espectro de emissão.

Os valores de intensidade corrigida são, então, determinados pela subtração da intensidade máxima do pico ( $I_a$ ) pela média dos sinais do fundo ( $I_{antes}$  e  $I_{depois}$ ), de acordo com a Equação 1:

$$I_t = I_a - \frac{(I_{antes} + I_{depois})}{2} \quad (1)$$

onde:

$I_t$  = sinal de emissão após a correção

$I_a$  = sinal de emissão do analito sem correção

$I_{antes}$  = intensidade de emissão da região espectral anterior ao sinal do analito

$I_{depois}$  = intensidade de emissão da região espectral posterior o sinal do analito

A SNR é obtida dividindo-se o sinal corrigido pelo desvio padrão médio da flutuação das intensidades de emissão nos dois intervalos antes e após o pico que foram considerados para estimativa do sinal do fundo. A área de pico é obtida pelo método de integração por trapézios e subtração da área do sinal de fundo correspondente a região espectral utilizada no cálculo da área.

Os parâmetros de intensidade de emissão corrigida, área de pico e SNR de uma linha de interesse são então obtidos automaticamente pelo programa Matlab<sup>®</sup>.

Os valores de limite de detecção (LOD) foram estimados utilizando a Equação 2:

$$LOD = \frac{S_{ruído} * k}{\alpha} \quad (2)$$

onde:

$S_{ruído}$  =desvio-padrão da intensidade de emissão do ruído. Este valor foi calculado com base na intensidade de emissão da região espectral correspondente ao sinal do analito.

$k = 3,3$

$\alpha$  = coeficiente angular da função de calibração.

#### **4.7. Estudo do efeito da taxa de repetição e número de pulsos do laser**

Os estudos do efeito da taxa de repetição e número de pulsos do laser foram realizados nas placas de PEAD e PP com 1,5% do pigmento PR 104 (CAS Number:12656-85-8) contendo Cr e Pb, produzidos de acordo com o procedimento descrito no item 3.2, utilizando-se taxa de repetição de 1, 5 e 10 Hz e 10, 25 e 50 pulsos do laser. Utilizaram-se 250 mJ por pulso ( $85 \text{ J cm}^{-2}$ ), 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ ), 6  $\mu\text{s}$  de integração e 2  $\mu\text{s}$  de atraso.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Avaliação de parâmetros instrumentais no sistema LIBS**

#### **5.1.1. Avaliação da distância lente-amostra (LTSD)**

A medida que diminui-se a distância focal, a maioria da energia do laser é depositada no material, aumentando o diâmetro da cratera na amostra (STAVROPOULOS et al., 2004). Dessa forma, a irradiância do laser na superfície da amostra depende da distância lente-amostra e afeta as intensidades de emissão e a massa removida pela ablação (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

A distância lente-amostra (LTSD) foi avaliada de 16,5 a 19,5 cm, com 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 5,0  $\mu$ s de integração. A Figura 6 mostra a variação da área integrada de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm nas placas de PEAD e PP contendo 0,5% de pigmento a base de Cr e Pb em função das diferentes LTSD avaliadas.

De acordo com este estudo à distância lente-amostra correspondente a 18,0 cm apresentou os melhores resultados, sendo assim escolhida para a realização dos estudos posteriores nas placas de PEAD e PP.

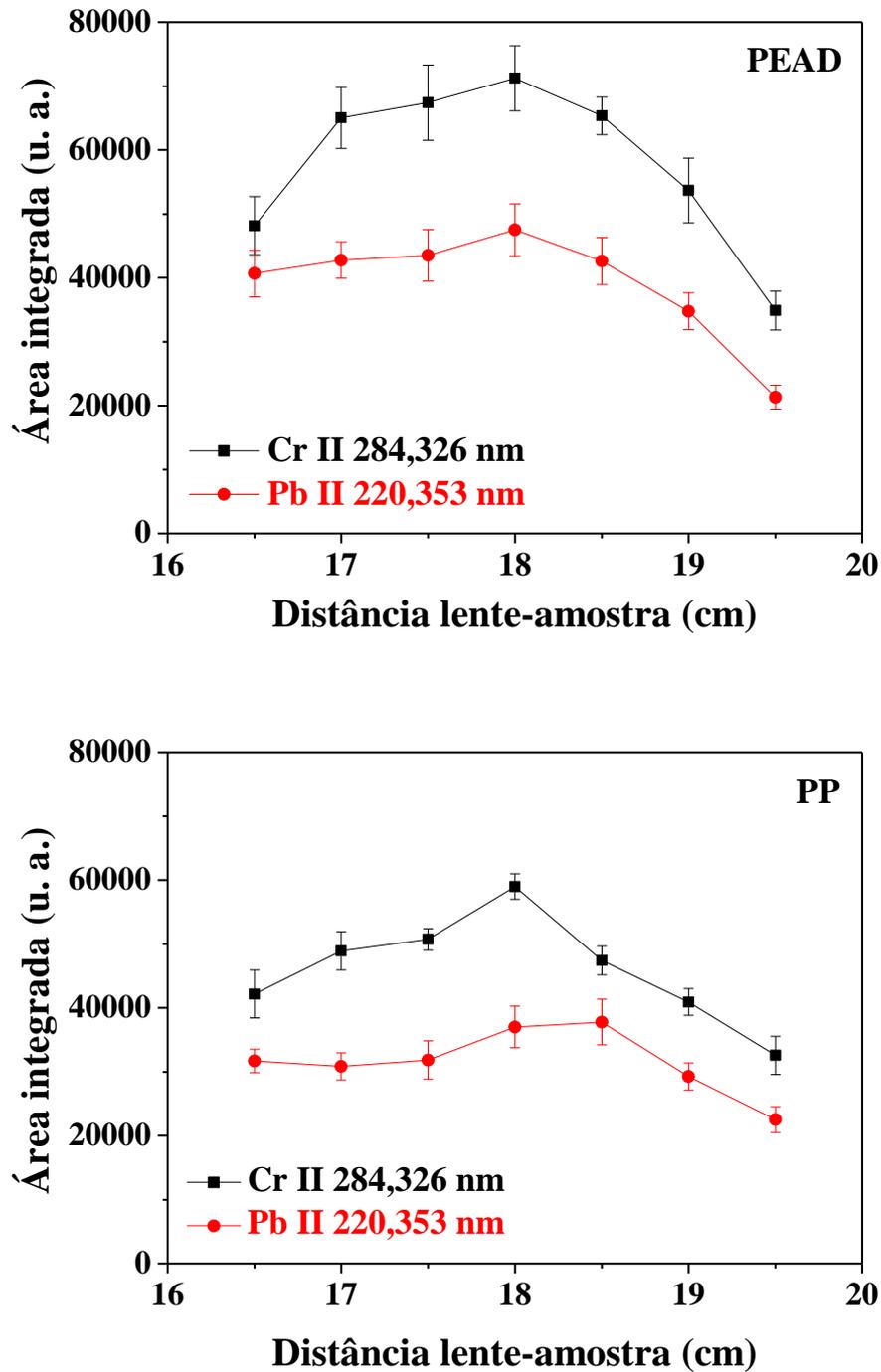


Figura 6 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm em função da LTSD nas placas de PEAD e PP. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 2  $\mu$ s de atraso, 5  $\mu$ s de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

### 5.1.2. Avaliação do tempo de atraso

O tempo de atraso é o definido como o tempo decorrido entre o pulso do laser e o início da integração dos sinais de emissão. A Figura 7 apresenta, esquematicamente, a evolução temporal do plasma em um sistema LIBS de nanosegundos. No instante inicial, tem-se o pulso do laser e a consequente interação entre o laser e a amostra. Imediatamente após o pulso, ocorre a emissão do *continuum*. A escolha do tempo de atraso mais adequado deve ser um compromisso que leve em consideração uma baixa intensidade de emissão do *continuum* em relação à intensidade de emissão do(s) analito(s).

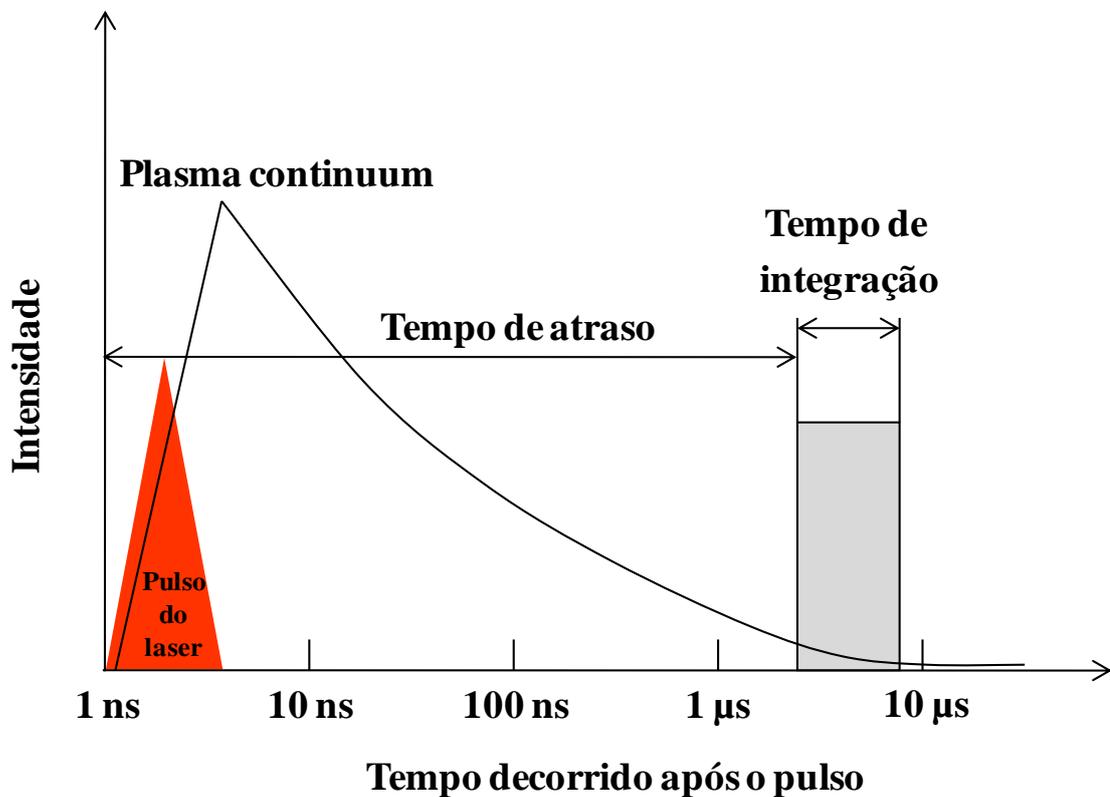


Figura 7 - Ilustração da duração dos eventos em LIBS com laser pulsado de 5 ns. (Adaptado de Miziolek, Palleschi e Schechter, 2008)

Neste sentido, realizaram-se experimentos com as placas de PEAD e PP com 18,0 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 5,0  $\mu\text{s}$  de integração, variando-se o tempo de atraso de 1,0 a 4,0  $\mu\text{s}$ . As Figuras 8 e 9 mostram os gráficos de área de pico e SNR em função dos diferentes tempos de atraso avaliados.

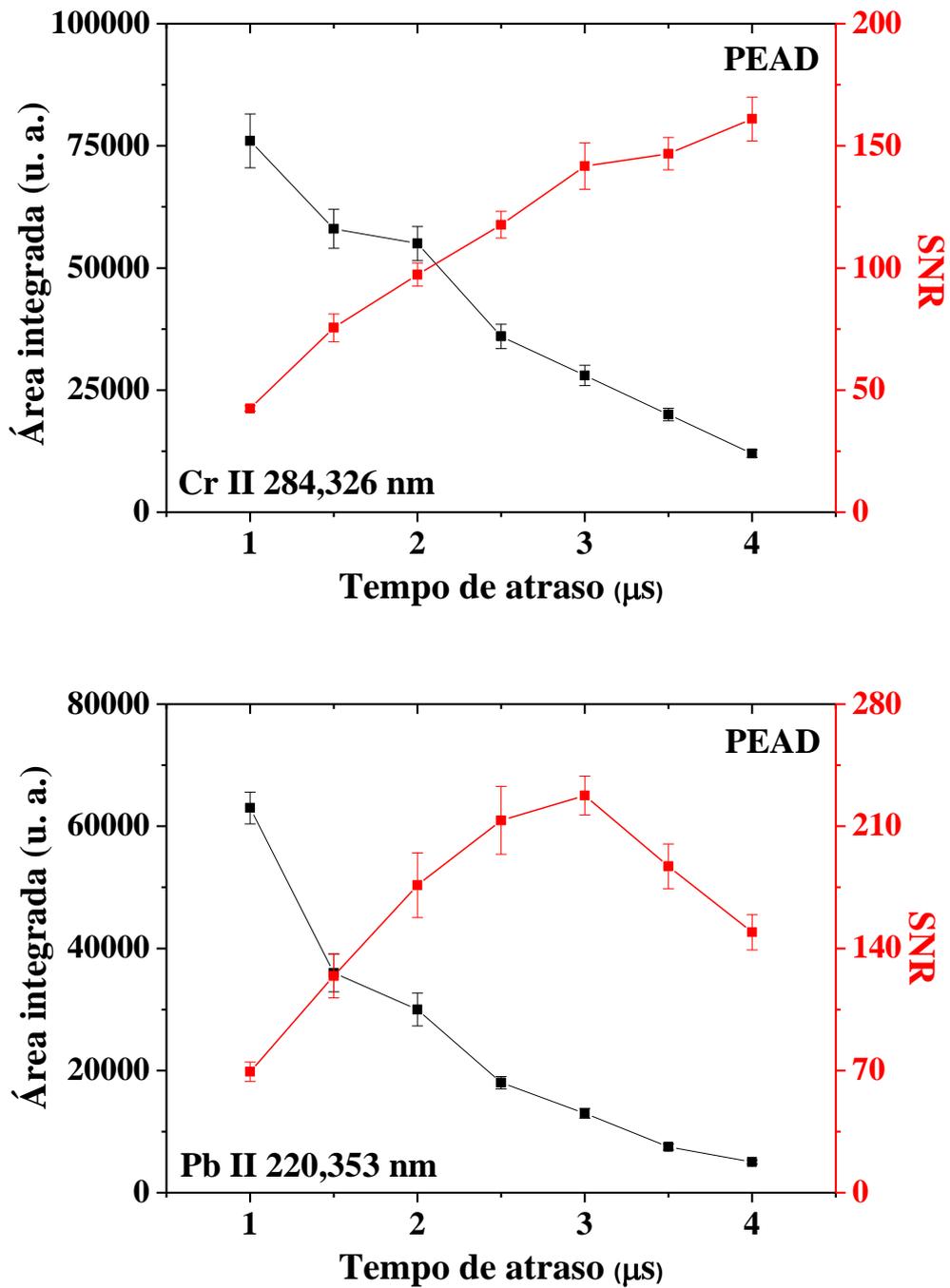


Figura 8 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de atraso na placa de PEAD. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 5  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária

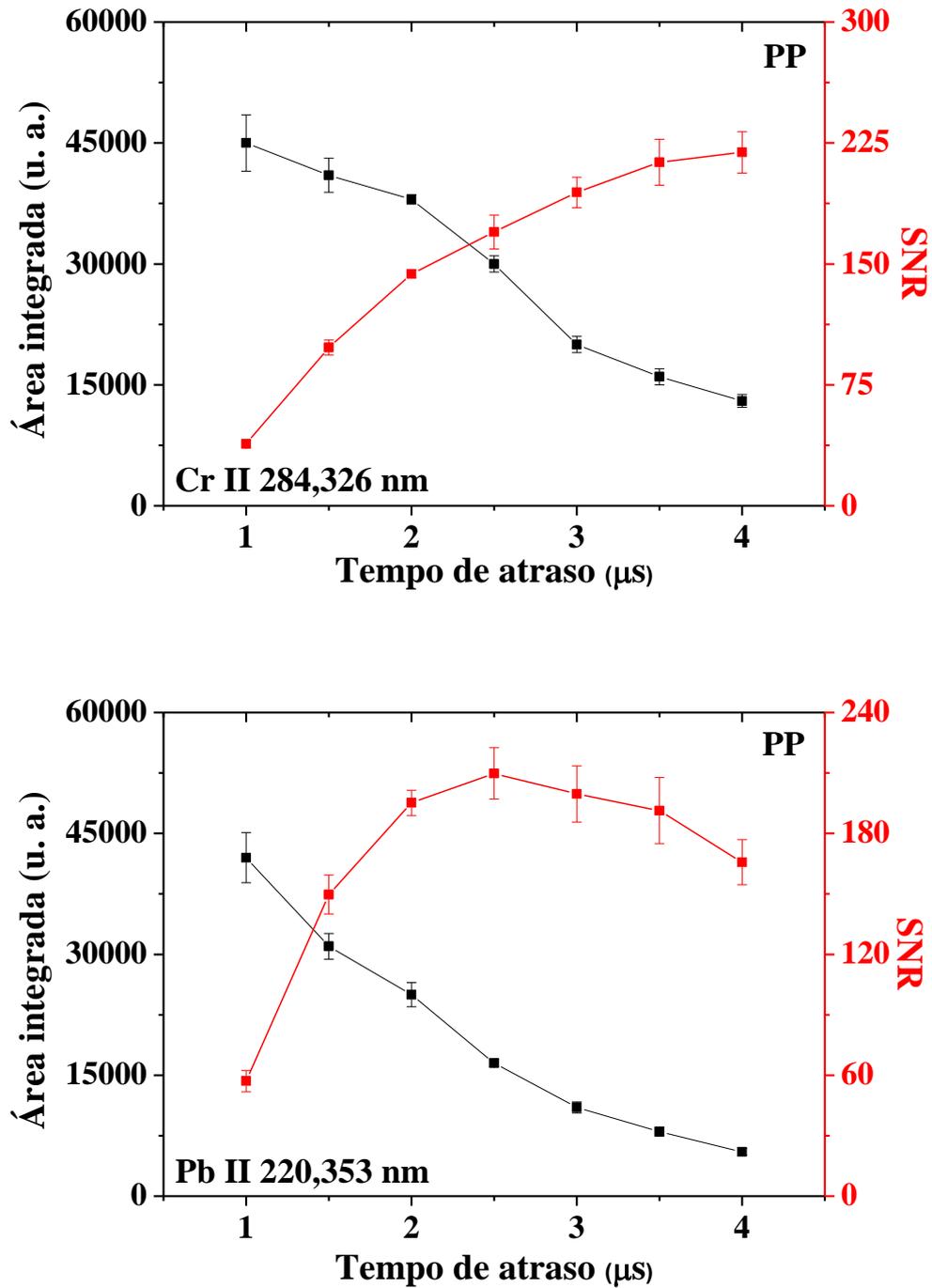


Figura 9 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de atraso na placa de PP. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610 μm), 5 μs de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a = unidade arbitrária.

Como esperado, observa-se uma diminuição da intensidade dos sinais de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm com o aumento do tempo de atraso, o mesmo ocorrendo com a intensidade do sinal de fundo. A SNR é uma indicação de que a emissão do *continuum* diminui mais rapidamente que o decaimento as linhas iônicas selecionadas, aumentando-se o tempo de atraso. Em ambos os polímeros a SNR para Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm aumenta com o tempo de atraso, porém para o Pb II 220,353 nm ocorre um decréscimo com atraso maior que 3,0  $\mu$ s na placa de PEAD e 2,5  $\mu$ s na de PP. Esta diferença no comportamento da SNR está associada a diminuição mais acentuada do sinal de emissão de Pb II 220,353 nm com o aumento do tempo de atraso.

Nas Figuras 10 e 11, observa-se o efeito do tempo de atraso na intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e na intensidade de emissão do *continuum*. Verifica-se que, com tempo de atraso de 2  $\mu$ s, a intensidade dos sinais de emissão diminui em uma proporção menor do que a observada na emissão do *continuum*. Com atraso de 3 e 4  $\mu$ s praticamente não observa-se a emissão do *continuum*, porém a intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm diminui consideravelmente, principalmente para o Pb.

Assim, levando-se em consideração o compromisso entre a intensidade dos sinais de emissão e a SNR, o tempo de atraso de 2  $\mu$ s mostrou-se adequado e foi selecionado para a realização dos experimentos posteriores nas placas de PEAD e PP.

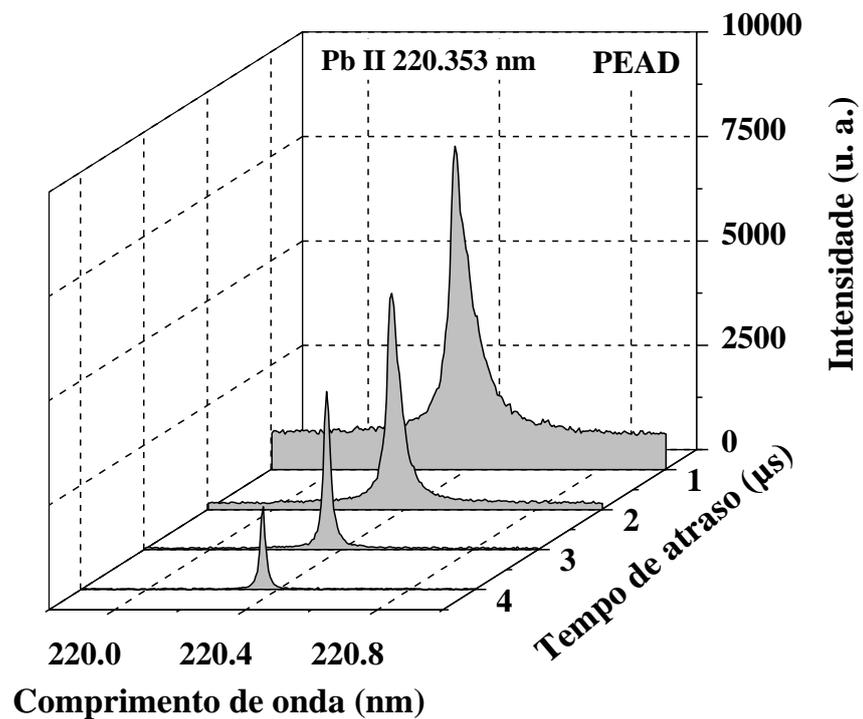
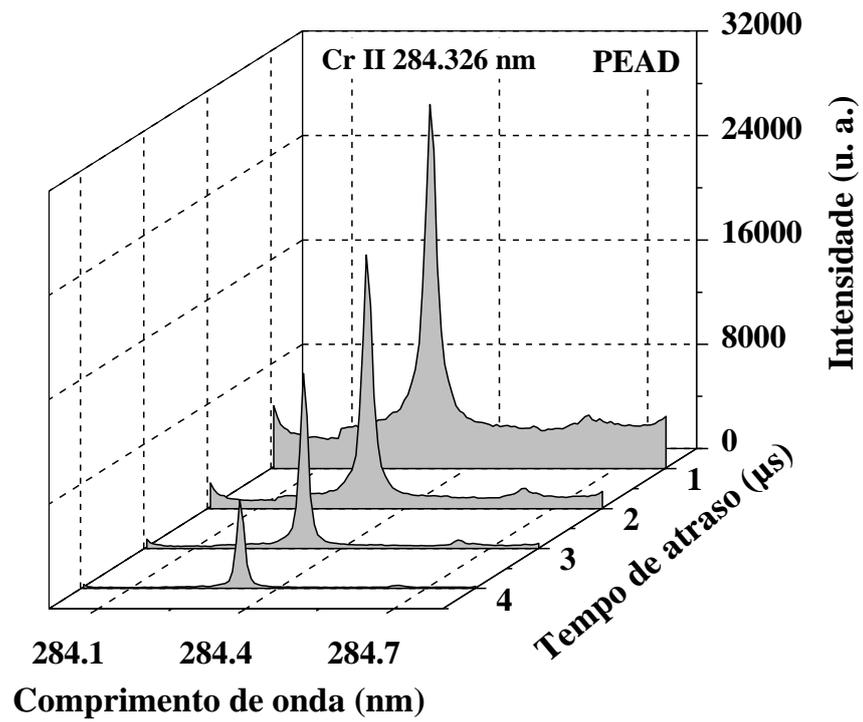


Figura 10 - Efeito do tempo de atraso nos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm na placa de PEAD. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 5  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

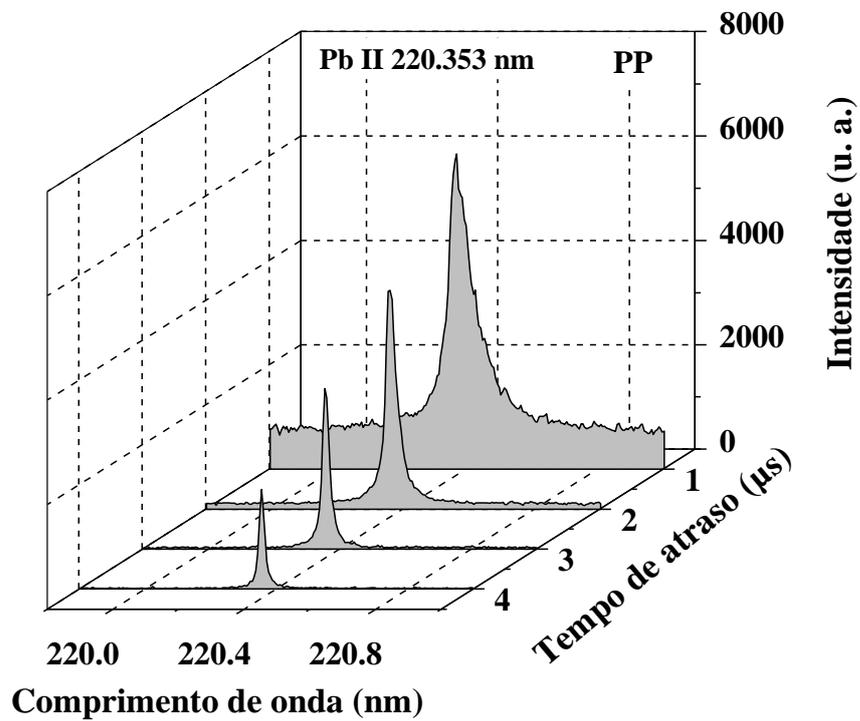
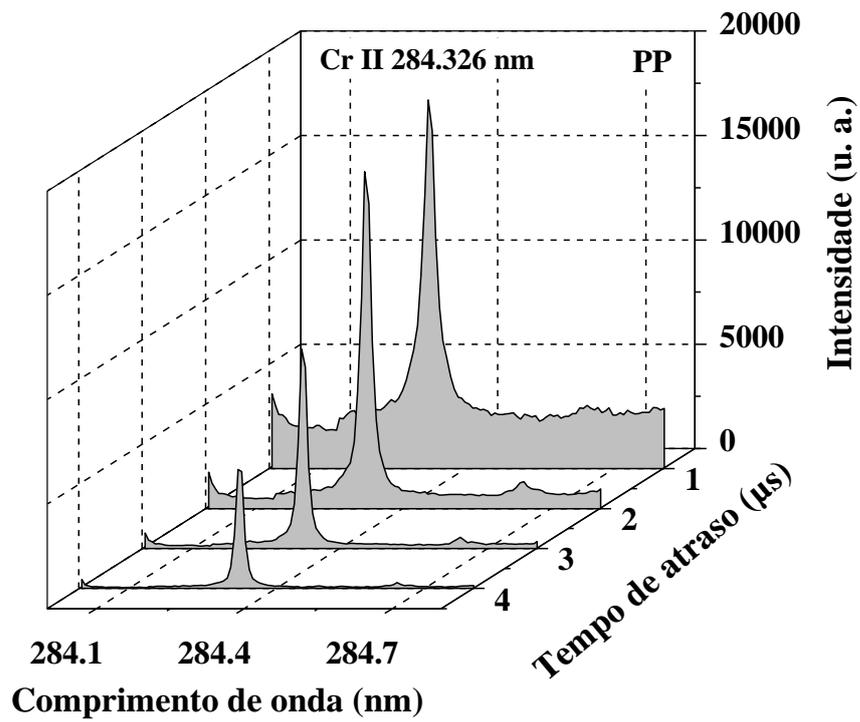


Figura 11 - Efeito do tempo de atraso nos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm na placa de PP. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 5  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

### 5.1.3. Avaliação do tempo de integração

O tempo de integração é definido como o intervalo de tempo em que são feitas as medidas de intensidade dos sinais de emissão logo após o tempo de atraso. De maneira similar ao tempo de atraso, na avaliação do tempo de integração mais adequado deve-se levar em consideração um compromisso entre a área de pico e SNR.

No estudo do tempo de integração nas placas de PEAD e PP fixaram-se 18,0 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 2,0  $\mu\text{s}$  de atraso e variou-se o tempo de integração de 3,0 a 7,0  $\mu\text{s}$

Observa-se, nas placas de PEAD (Figura 12), o aumento da intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm com o aumento do tempo de integração até 6  $\mu\text{s}$ , sendo mais acentuado nos sinais de emissão do Cr. Para o Pb, não há diferenças significativas entre os sinais de emissão nos diferentes tempos de integração, considerando-se as incertezas das medidas em cada tempo de integração.

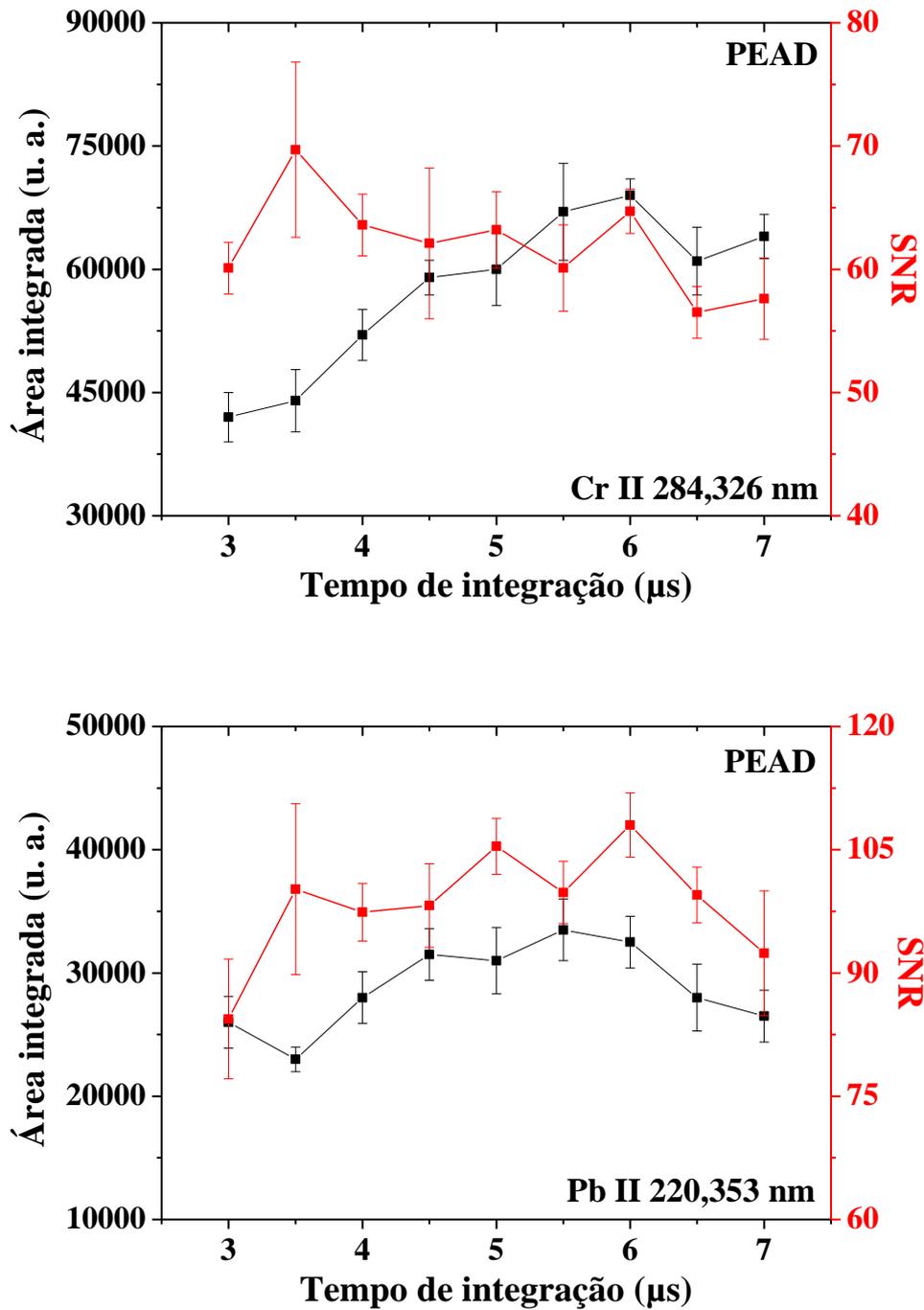


Figura 12 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de integração na placa de PEAD. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610 μm), 2 μs de atraso. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

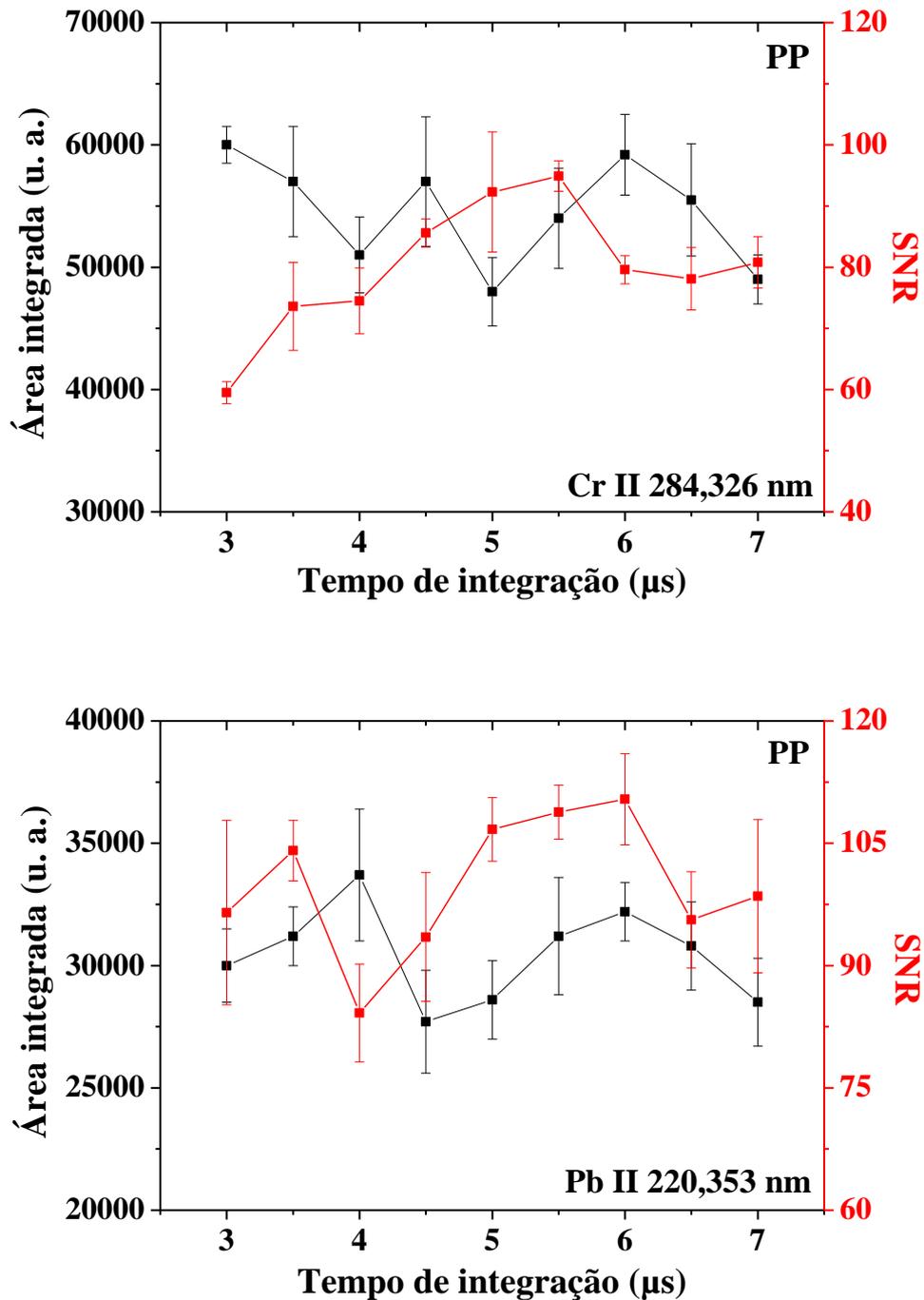


Figura 13 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função do tempo de integração na placa de PP. Parâmetros: 300 mJ/pulso, 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610 μm), 2 μs de atraso. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão (n=3 espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

Os resultados obtidos para as placas de PP (Figura 13) indicam que não há uma variação significativa dos sinais de emissão em diferentes tempos de integração. Porém, nota-se que ocorre um aumento do SNR para Cr II 284,326 nm com o aumento do tempo de integração, indicando uma diminuição da intensidade de emissão do fundo, uma vez que não se nota uma diferença significativa na intensidade do sinal de emissão. Esse efeito do tempo de integração no ruído de fundo não é tão acentuado nos sinais de emissão do Pb II 220,353 nm.

De acordo com os resultados obtidos, selecionou-se tempo de integração de 6  $\mu$ s para a realização dos experimentos posteriores nas placas de PEAD e PP.

#### **5.1.4. Avaliação dos efeitos da fluência e diâmetro de focalização do laser**

Os processos físicos envolvidos na interação entre o laser e a amostra, na expansão do plasma e em outros fenômenos envolvidos na ablação, são dependentes da matriz e da fluência do laser (VADILLO et al., 1999; RUSSO et al., 2002). A fluência é definida como a quantidade de energia por unidade de área irradiada pelo laser (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006), e é determinada em função do diâmetro de focalização do laser sobre a superfície da amostra e da energia aplicada por pulso. Conseqüentemente, a distância lente-amostra (LTSD) pode modificar o diâmetro de focalização do laser e a fluência, alterando a massa removida e a intensidade das linhas de emissão (MULTARI et al., 1996; SIRVEN; MAUCHIEN; SALLE, 2008).

Nas análises por LIBS, em geral, os pulsos de laser são incididos sobre a superfície da amostra posicionada no ponto focal, ou próximo, da lente convergente. Porém, quando a amostra está posicionada muito próxima do foco da lente, os diâmetros de focalização sobre a superfície da amostra são pequenos, da ordem de 20 a 100  $\mu$ m, e conseqüentemente, pequenas massas são removidas (< 20  $\mu$ g), podendo assim comprometer a repetibilidade das medidas (CARVALHO et al.). Portanto, posicionando-se a lente de focalização em uma distância menor que a distância focal, obtêm-se diâmetros de focalização maiores que os obtidos no ponto focal da lente (Figura 14), e uma maior massa de material será removida durante a ablação.

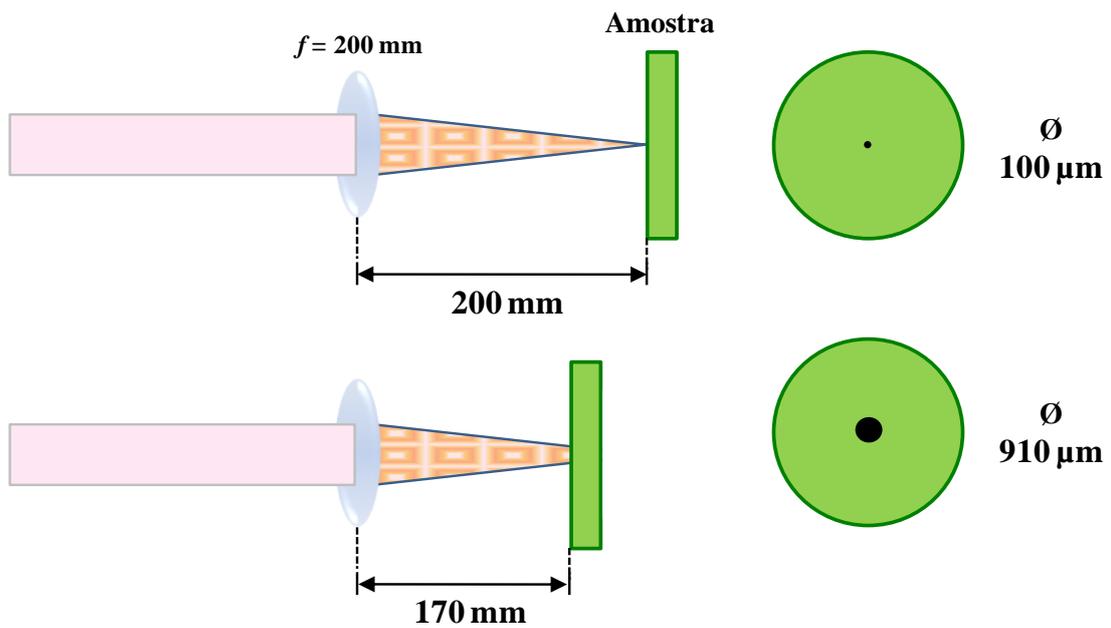


Figura 14 - Esquema ilustrativo do sistema óptico de focalização do laser utilizando uma lente plano-convexa com distância focal de 200 mm (Figura cedida por G. G. A. Carvalho).

Para a determinação do diâmetro de focalização do feixe de laser na superfície da amostra é necessário calcular o raio mínimo da cintura do feixe (*beam waist*), a distância focal corrigida da lente e o raio de focalização do laser em função da LTSD. O raio mínimo ( $w_2$ ) da cintura do feixe é calculado pela Equação 3 (TRÄGER, 2007):

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{f}{\sqrt{\left(\frac{\pi w_1^2}{M^2 \lambda}\right)^2 + (f - d_1)^2}} \quad (3)$$

onde:

$f$  = distância focal da lente = 20 cm

$w_1$  = raio do pulso do laser = 0,3 cm

$M^2$  = fator de qualidade do laser = 2

$\lambda$  = comprimento de onda do laser =  $1064 \cdot 10^{-7}$  cm

$d_1$  = distância entre a saída do laser e a lente focalizadora = 50 cm

A distância focal corrigida ( $d_2$ ) permite obter a posição onde a cintura do feixe estará localizada após a focalização pela lente convergente, e é dada pela Equação 4 (TRÄGER, 2007):

$$d_2 = f + (d_1 - f) \left( \frac{w_2}{w_1} \right)^2 \quad (4)$$

onde:

$f$  = distância focal da lente = 20 cm

$d_1$  = distância entre a saída do laser e a lente focalizadora = 50 cm

$w_1$  = raio do pulso do laser = 0,3 cm

$w_2$  = raio mínimo da cintura do feixe (*beam waist*)

Conhecendo-se  $w_2$  e  $d_2$ , o raio de focalização do laser em função da LTSD é calculado pela Equação 5 (TRÄGER, 2007):

$$w(z) = 45 \cdot 10^{-4} \left[ 1 + \left( \frac{(z - d_2) \cdot 2 \cdot 1064 \cdot 10^{-7}}{\pi \cdot (45 \cdot 10^{-4})} \right)^2 \right]^{0,5} \quad (5)$$

onde:

$w$  = raio de focalização (cm)

$z$  = distância lente-amostra (cm)

$d_2$  = distância focal corrigida (20,0068 cm)

A Tabela 4, mostra os diâmetros de focalização calculados em função da LTSD, de acordo com parâmetros calculados pelas Equações 3, 4 e 5.

Tabela 4 - Diâmetros de focalização calculados em função da LTSD.

LTSD (cm)	Diâmetro de focalização ( $\mu\text{m}$ )
17,0	910
18,0	610
18,5	460
19,0	320

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as intensidades das linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm em função das fluências, para os diâmetros de focalização de 460, 610 e 910  $\mu\text{m}$ . Foram utilizadas placas de PEAD e PP contendo 0,5 % do pigmento PR 104, produzidas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.

Os resultados mostraram o aumento da intensidade das linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm com o aumento da fluência e diâmetro de focalização. Com diâmetros de focalização de 610 e 910  $\mu\text{m}$  o aumento da intensidade é mais acentuado. Este fato está associado à maior eficiência de ablação, possibilitando uma maior remoção de material e, conseqüentemente, um maior número de átomos vaporizados no interior do plasma. De acordo com Aguilera et al., o volume do plasma depende linearmente da fluência do laser (AGUILERA; ARAGON; PENALBA, 1998). Portanto, o aumento da fluência resultou em uma maior absorção de energia pelos polímeros, aumentando o volume do plasma e a intensidade de emissão.

De um modo geral, observa-se o aumento da proporção entre a fluência aplicada e as intensidade dos sinais de emissão quando o diâmetro de focalização é maior. Porém, ocorre uma diminuição da proporcionalidade quando fluências maiores que  $85 \text{ J cm}^{-2}$  são aplicadas nos diâmetros de focalização de 610 e 460  $\mu\text{m}$ . Essa redução pode ser associada aos efeitos de blindagem, alargamento de linhas por efeito Stark e processos de auto-absorção (GORNUSHKIN et al., 2001; MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006).

O efeito de blindagem do plasma (*shielding effect*) ocorre devido à elevada densidade de elétrons no plasma, da ordem de  $10^{21} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$ . Por sua vez, a alta densidade de átomos e íons presentes no plasma pode torná-lo opticamente opaco (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006). Esses fenômenos resultam em absorção e/ou espalhamento de uma parte da radiação do pulso do laser, impedindo que sua energia total atinga a superfície da amostra, reduzindo a taxa de ablação e a intensidade dos sinais de emissão (AGUILERA; ARAGON; PENALBA, 1998; MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006).

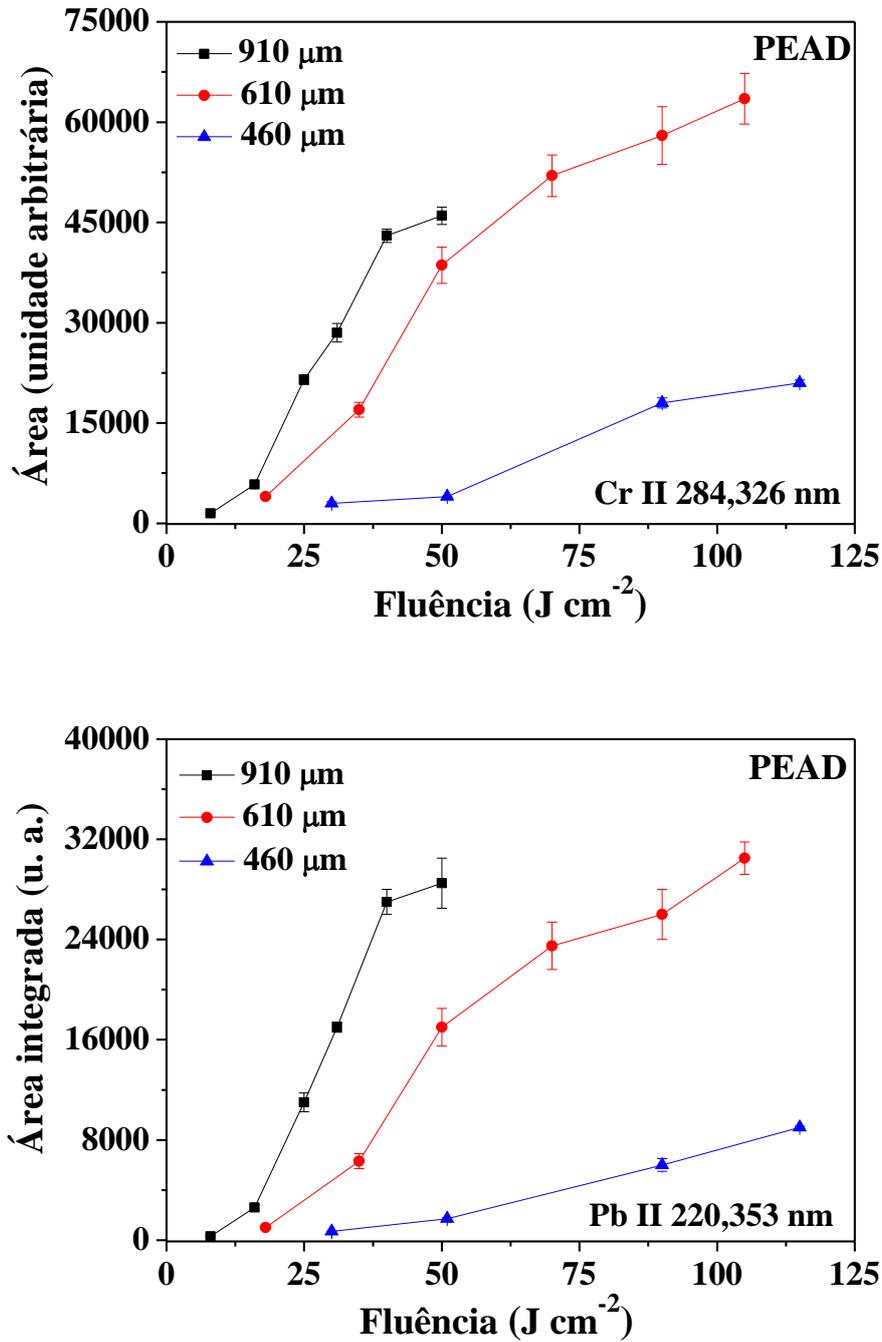


Figura 15 - Efeito da fluência na intensidade de emissão de Cr II 284,326 e Pb II 220,353 nm para diâmetros de focalização de 460 a 910 μm na placa de PEAD. Parâmetros: 10 pulsos, 2 μs de atraso, 6 μs de integração. As barras de incerteza correspondem a ± 1 desvio-padrão (n=3 espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

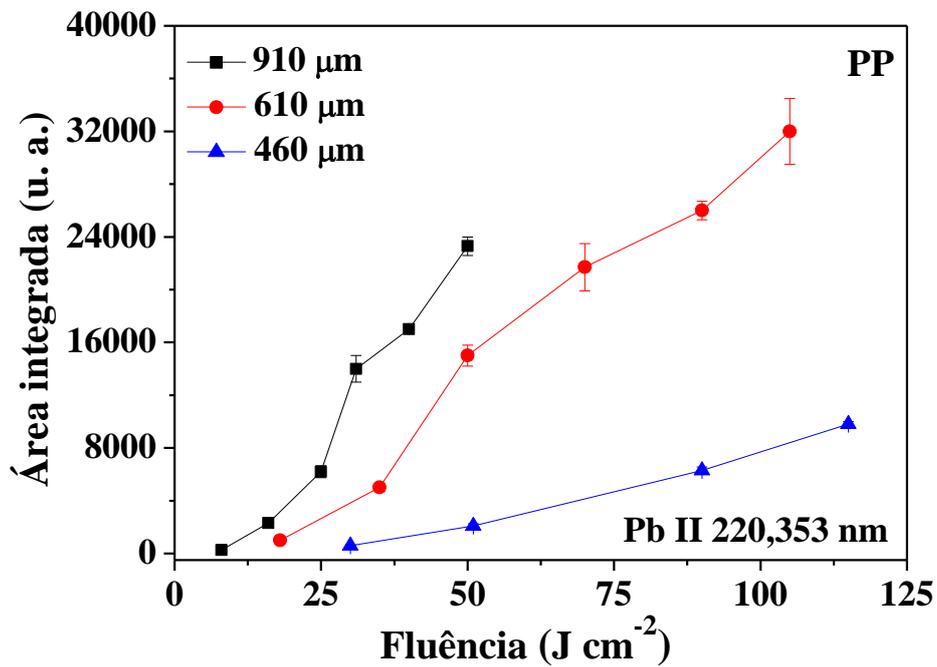
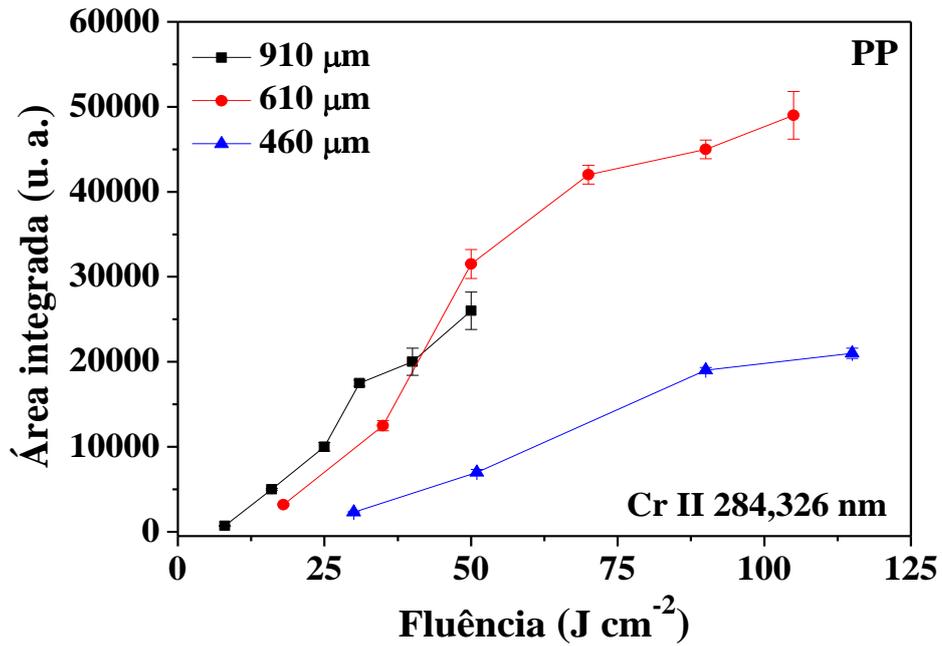


Figura 16 - Efeito da fluência na intensidade de emissão de Cr II 284,326 e Pb II 220,353 nm para diâmetros de focalização de 460 a 910  $\mu m$  na placa de PP. Parâmetros: 10 pulsos, 2  $\mu s$  de atraso, 6  $\mu s$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

A Figura 17 mostra o aumento das massas ablatadas de PEAD e PP em função da fluência para diâmetros de focalização de 320 a 910  $\mu\text{m}$ . Nesta figura pode-se observar claramente como a eficiência de ablação é dependente da fluência e do diâmetro de focalização.

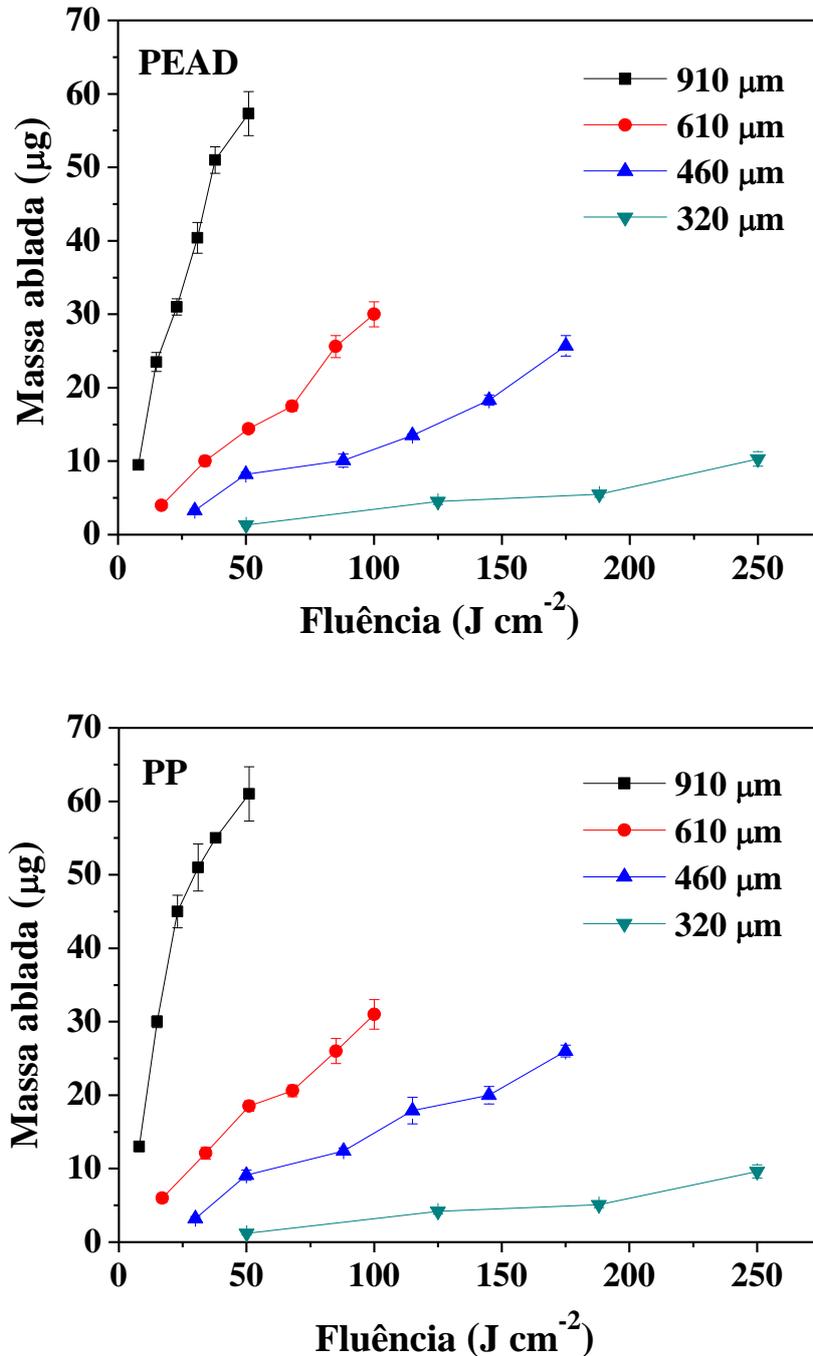


Figura 17 - Massas ablatadas nas placas de PEAD e PP em função da fluência para diâmetros de focalização de 320 a 910  $\mu\text{m}$ . Parâmetros: 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso, 6  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera).

Comparando-se a massa ablada com as intensidades das linhas de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm, obtidas para ambos os polímeros com diâmetros de focalização de 610 e 910  $\mu\text{m}$ , observa-se que, embora a massa removida com 610  $\mu\text{m}$  seja menor, as intensidades dos sinais de emissão foram proporcionalmente maiores. Este efeito pode ser atribuído às diferenças de temperatura dos plasmas formados, uma vez que as fluências utilizadas com o diâmetro menor foram maiores. A atomização e excitação das espécies vaporizadas dependem da temperatura do plasma, que aumenta quando fluências maiores são utilizadas (TOGNONI et al., 2002). Além disso, é provável que a maior massa removida com diâmetro de 910  $\mu\text{m}$  contribua para que os efeitos de blindagem e auto-absorção tenham uma amplitude maior.

Na Figura 18 observa-se que os coeficientes de variação da massa ablada e das correspondentes medidas de intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm diminuem com o aumento do diâmetro de focalização. Este decréscimo deve-se ao aumento da massa removida, uma vez que a remoção de material da amostra é proporcional à área de focalização. A diminuição do CV das medidas com o aumento do diâmetro de focalização também foi observada em outras matrizes, como fármacos (CARVALHO et al., 2010) e solos (SANTOS JUNIOR et al., 2009).

Observa-se, ainda, que os coeficientes de variação da massa ablada com diâmetro de focalização de 320  $\mu\text{m}$  foram consideravelmente maiores que os obtidos com diâmetros entre 460 e 910  $\mu\text{m}$ , para ambos os polímeros.

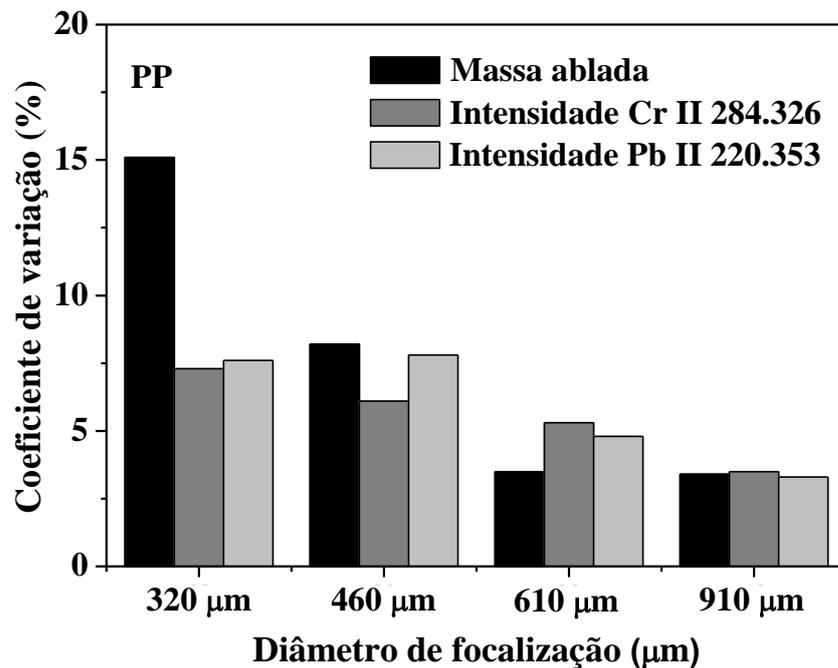
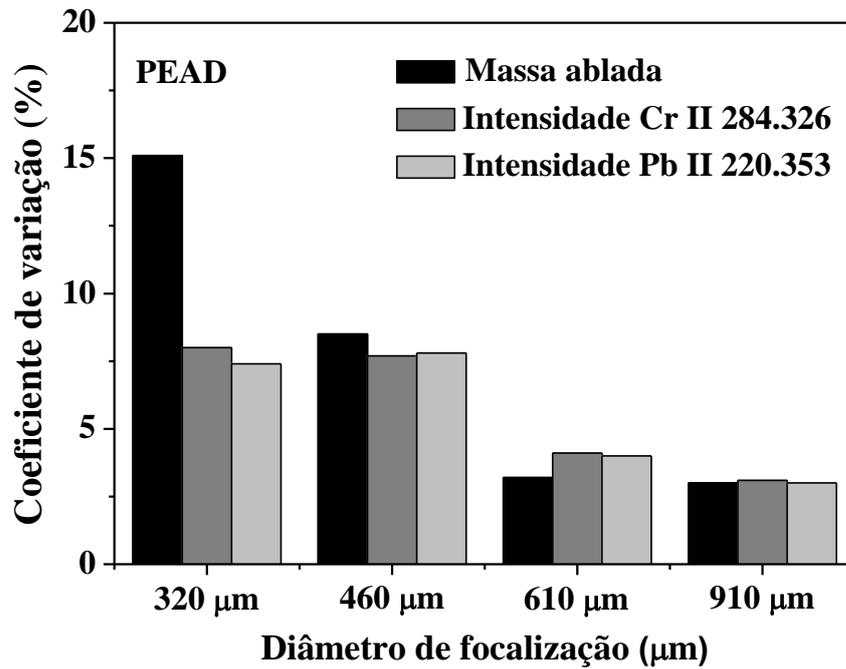


Figura 18 - Coeficientes de variação da massa ablada e da intensidade dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm em função do diâmetro de focalização para PEAD contendo 0,5% de pigmento PR 104 após 10 pulsos,  $50 \text{ J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

Na Tabela 5, são apresentadas as massas removidas com os diâmetros de focalização avaliados. O cálculo das massas baseou-se no volume médio das crateras em 5 locais diferentes da superfície de cada placa de PEAD e PP, o volume da cratera foi calculado pelo software TalyMap<sup>®</sup>.

Tabela 5 - Massas removidas de PEAD e PP em função do diâmetro de focalização após 10 pulsos de laser de  $50 \text{ J cm}^{-2}$ .

Diâmetro de focalização ( $\mu\text{m}$ )	Massa removida ( $\mu\text{g}$ )	
	PEAD	PP
320	$1,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
460	$8,4 \pm 0,7$	$9,1 \pm 0,8$
610	$14,4 \pm 0,7$	$18,5 \pm 1,0$
910	$57,3 \pm 3,0$	$61,0 \pm 4,0$

Os altos coeficientes de variação obtidos com diâmetro de focalização de  $320 \mu\text{m}$  sugerem que a perfilometria não é adequada para a determinação da massa ablada em crateras de pequeno volume. De um modo geral, os melhores resultados foram obtidos com diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$  e fluência entre  $50$  e  $85 \text{ J cm}^{-2}$ . Os resultados são coerentes com os obtidos no item 4.1.1, que também indicou  $18 \text{ cm}$  de LTSD como a mais adequada para realização das medidas nas amostras produzidas com PEAD e PP.

Assim, para a determinação da fluência adequada para a análise das embalagens de PEAD e PP, fixou-se  $18 \text{ cm}$  de LTSD, que proporciona um diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ , 10 pulsos,  $2,0 \mu\text{s}$  de atraso,  $6 \mu\text{s}$  de integração e variou-se a fluência entre  $17$  e  $85 \text{ J cm}^{-2}$ . As Figuras 19 e 20 mostram os gráficos de área de pico e SNR em função das diferentes fluências avaliadas.

Os resultados nas placas de PEAD e PP mostraram um aumento acentuado da intensidade dos sinais de emissão de Cr II  $284,326 \text{ nm}$  e Pb II  $220,353 \text{ nm}$  com a fluência. A SNR para Cr II  $284,326 \text{ nm}$  e Pb II  $220,353 \text{ nm}$  na placa de PEAD sofre um decréscimo com o aumento da fluência, porém em uma proporção menor do que o aumento observado na intensidade dos sinais de emissão. Na placa de PP, a SNR observada para o Cr II  $284,326 \text{ nm}$  não apresentou variações significativas com o aumento da fluência. Para o Pb II  $220,353 \text{ nm}$ , na placa de PP, a SNR aumenta com a fluência, porém a partir de  $50 \text{ J cm}^{-2}$  os valores não apresentaram variações significativas.

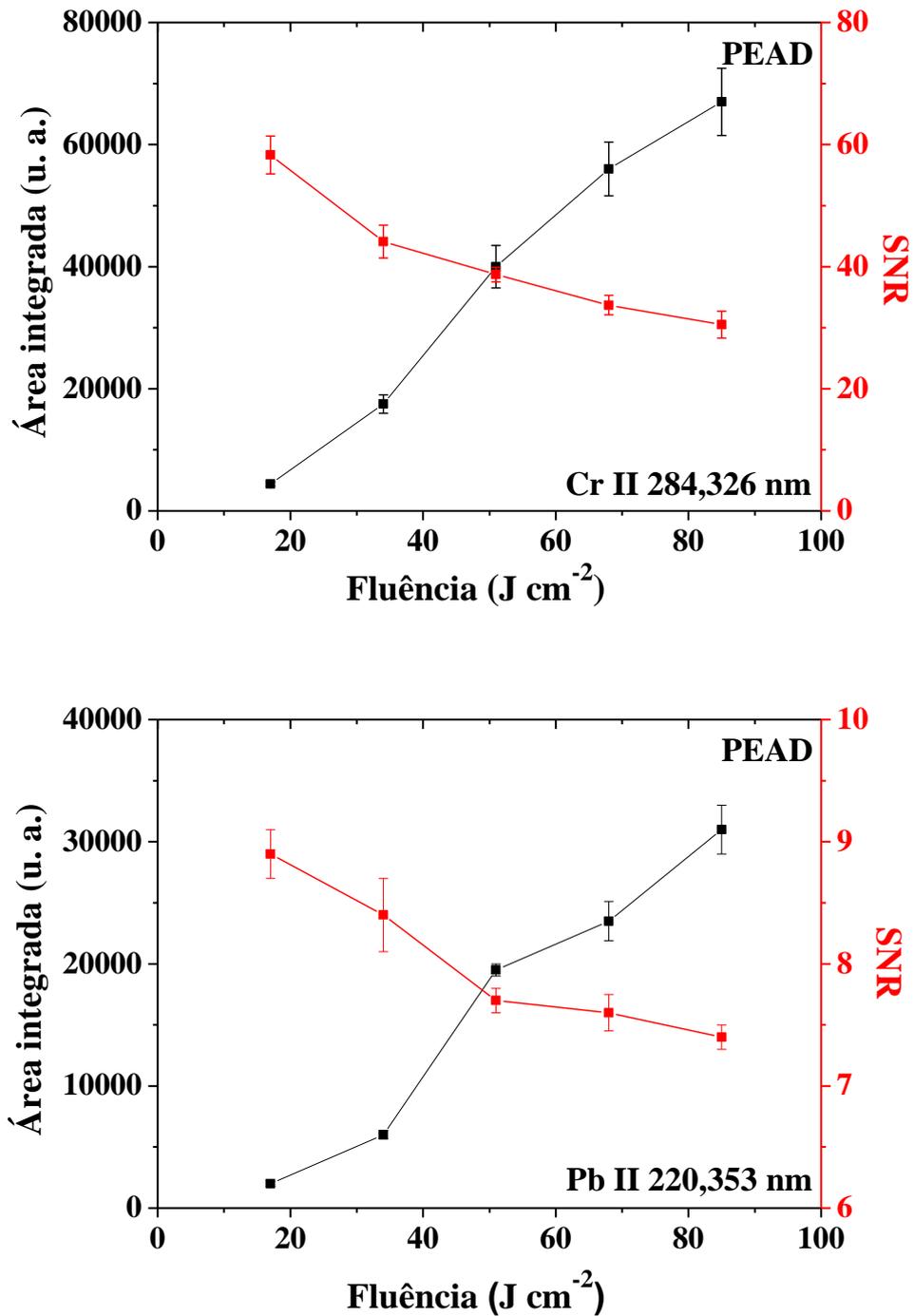


Figura 19 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função da fluência na placa de PEAD. Parâmetros: 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 2  $\mu\text{s}$  de atraso, 6  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a.= unidade arbitrária.

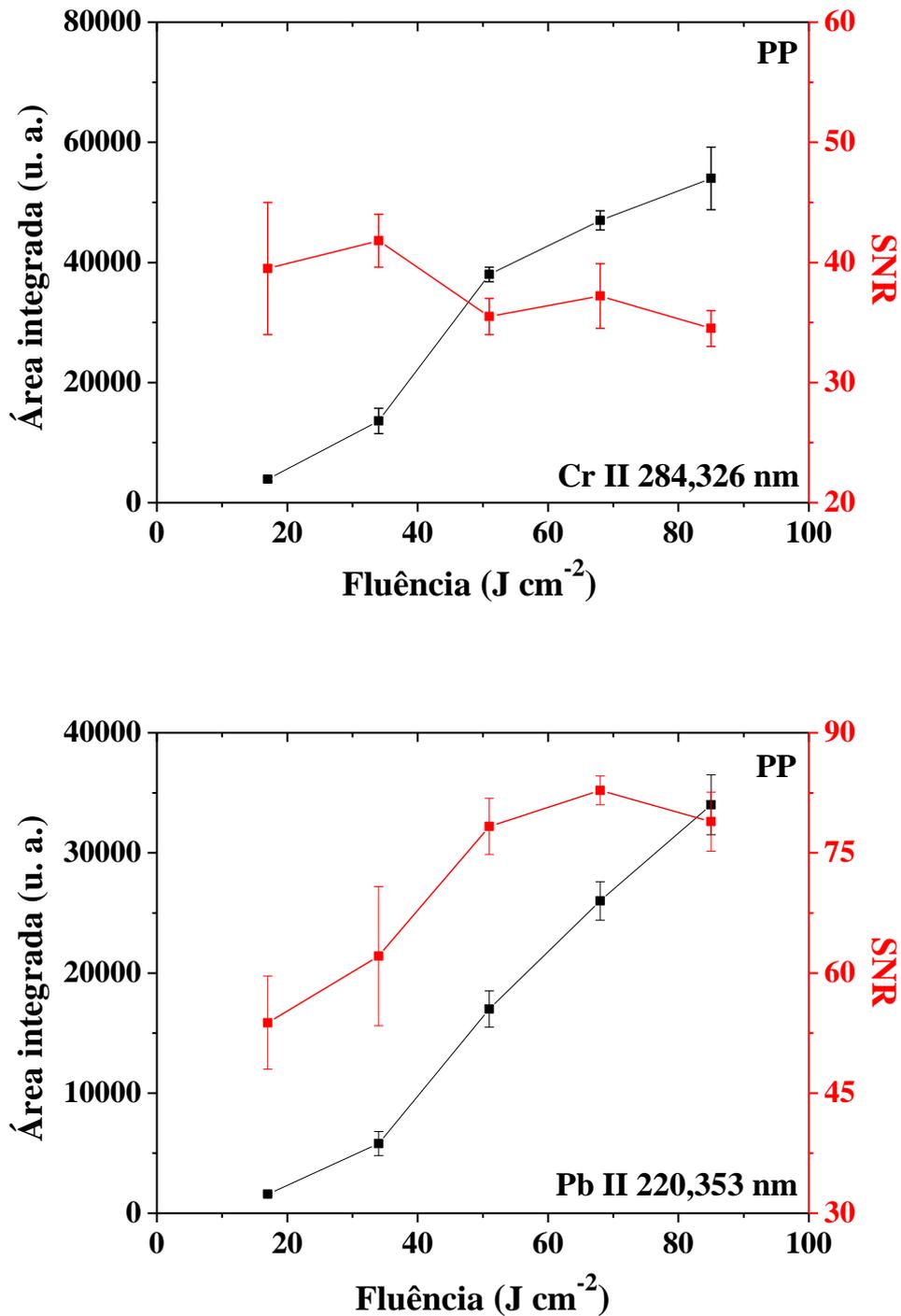


Figura 20 - Área integrada dos sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm e razão sinal-ruído em função da fluência na placa de PP. Parâmetros: 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 2  $\mu\text{s}$  de atraso, 6  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

Com base nos resultados obtidos, a fluência de  $85 \text{ J cm}^{-2}$  foi selecionada para a realização dos experimentos posteriores nas placas de PEAD e PP.

### 5.3. Curvas de calibração

Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas as placas de PEAD e PP produzidas com diferentes concentrações do pigmento a base de Cr e Pb (PR 104) e do pigmento a base de Cd (PR 108). Visando à confirmação de que os polímeros utilizados na produção das placas foram PEAD e PP fez-se a caracterização das placas de PEAD e PP natural por DSC. As temperaturas de fusão obtidas para cada polímero foram comparadas com os valores de referência de  $125 - 135^\circ\text{C}$  para PEAD e  $150 - 176^\circ\text{C}$  para o PP (CHANDA; ROY, 2008). Nas Figuras 21 e 22, pode-se observar que os valores encontrados foram concordantes com os de referência, confirmando-se que as placas foram produzidas com estes polímeros.

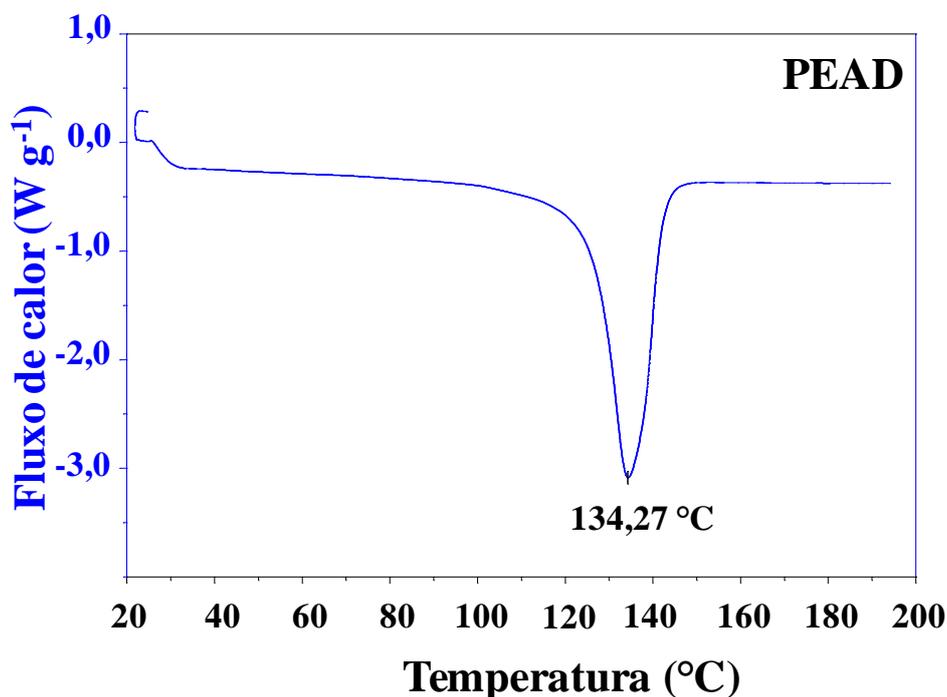


Figura 21 - Calorimetria exploratória diferencial para placa de PEAD. Taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e  $50 \text{ ml min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

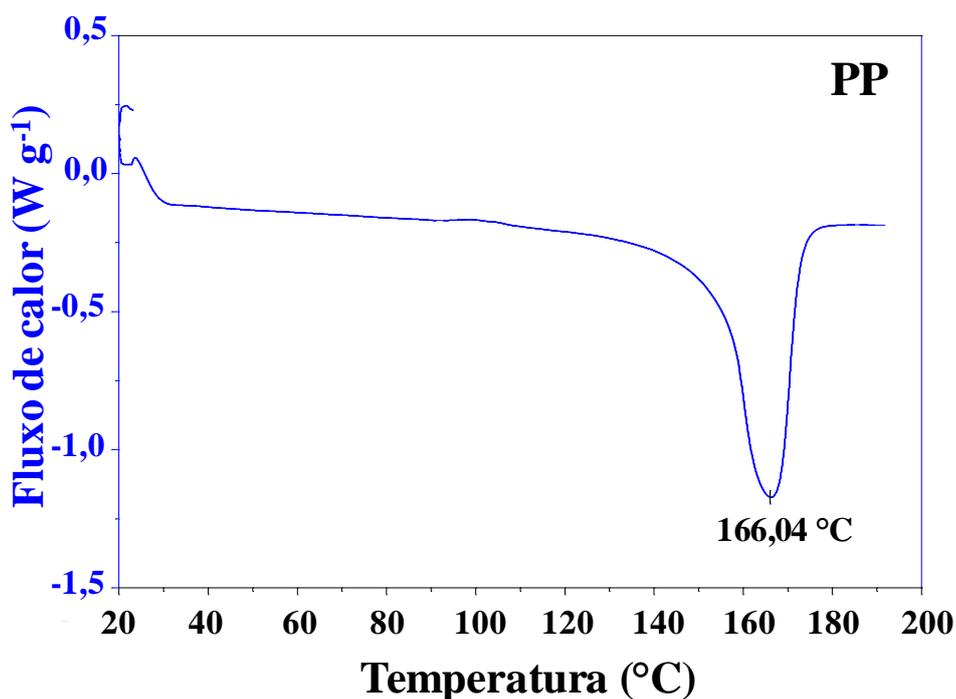


Figura 22 - Calorimetria exploratória diferencial para placa de PP. Taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e 50 ml min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

As placas de PEAD e PP também foram digeridas em forno micro-ondas e posteriormente analisadas por ICP OES para a determinação de Cd, Cr e Pb, visando à construção das curvas de calibração por LIBS. Na Tabela 6, são apresentados os resultados das concentrações de Cd, Cr e Pb determinados nas placas de PEAD e PP contendo diferentes teores dos pigmentos.

As concentrações de Cd, Cr e Pb nas placas de PEAD e PP, determinadas por ICP OES após digestão assistida por radiação micro-ondas, apresentaram uma considerável diferença entre os dois polímeros. Esperava-se que as placas tivessem concentrações dos analitos relativamente próximas, uma vez que os teores adicionados dos pigmentos foram os mesmos. Porém, os resultados mostraram que a adição dos pigmentos não foi realizada com o esperado controle.

Tabela 6 - Concentrações de Cd, Cr e Pb nas placas de PEAD e PP. Valores calculados após medidas feitas por ICP OES nos digeridos. Incertezas representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão (n=3).

<b>PEAD</b>			
<b>Padrão (% pigmento)</b>	<b>Cd (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cr (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pb (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
0,25	670 $\pm$ 30	200 $\pm$ 25	700 $\pm$ 80
0,50	1350 $\pm$ 10	380 $\pm$ 20	1350 $\pm$ 70
0,75	2300 $\pm$ 70	600 $\pm$ 20	2100 $\pm$ 80
1,00	3650 $\pm$ 20	790 $\pm$ 20	2750 $\pm$ 90
<b>PP</b>			
<b>Padrão (% pigmento)</b>	<b>Cd (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cr (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pb (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
0,25	1050 $\pm$ 30	150 $\pm$ 5	630 $\pm$ 10
0,50	2000 $\pm$ 20	310 $\pm$ 10	1250 $\pm$ 20
0,75	2600 $\pm$ 30	450 $\pm$ 10	1800 $\pm$ 40
1,00	4300 $\pm$ 100	600 $\pm$ 30	2350 $\pm$ 100

Assim, as placas dos polímeros foram analisadas em sistema LIBS, sendo que cada porção amostrada consistiu de 10 pontos de amostragem com 10 pulsos do laser em cada local. Esse procedimento foi adotado visando minimizar possíveis problemas de distribuição heterogênea dos analitos. As análises por LIBS foram feitas nas seguintes condições: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu$ m), 85 J cm<sup>-2</sup> de fluência, 2  $\mu$ s de tempo de atraso, 6  $\mu$ s de integração. As Figuras 23 e 24 mostram as curvas de calibração de Cd, Cr e Pb nas placas de PEAD e PP, respectivamente.

As curvas de calibração apresentaram uma correlação satisfatória entre as concentrações de Cd, Cr e Pb determinados por ICP OES e a área dos sinais obtidos por LIBS, para ambos os polímeros.

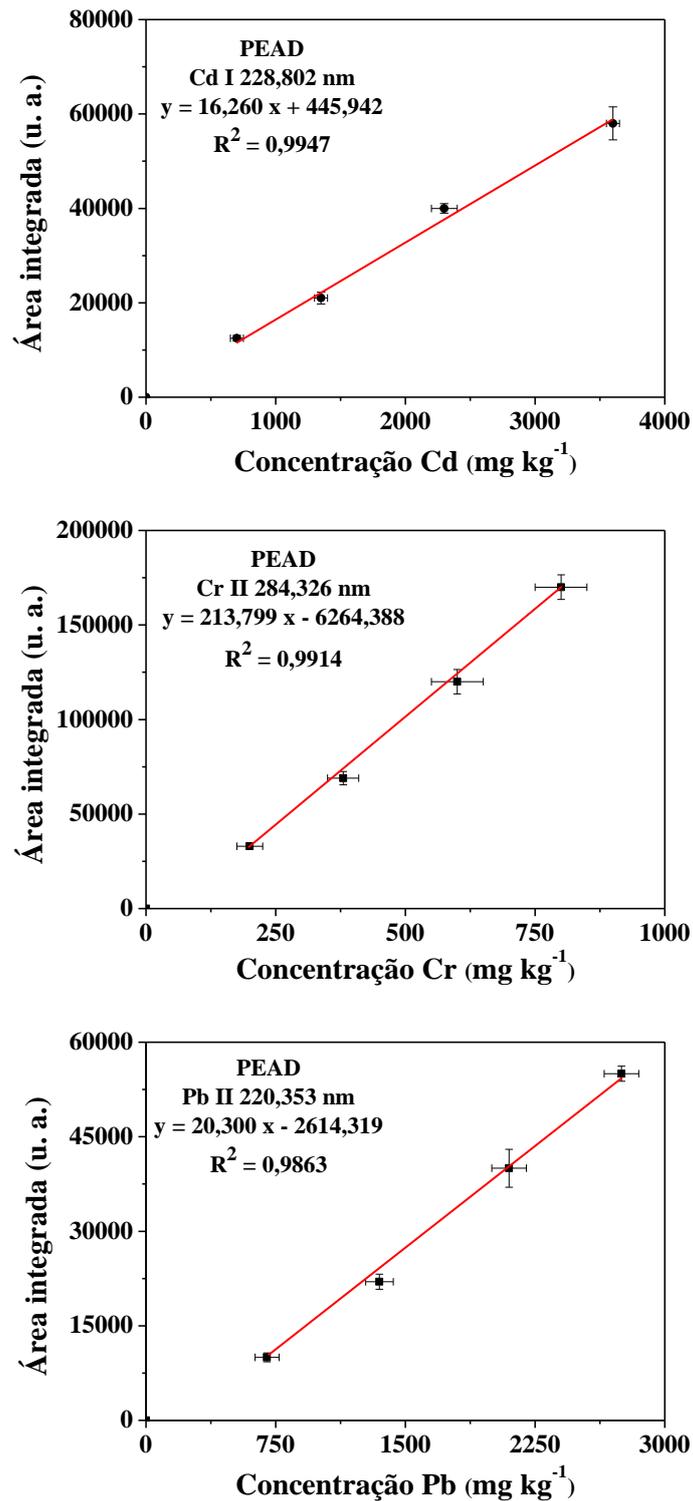


Figura 23 - Curvas analíticas de calibração de Cd, Cr e Pb com placas PEAD. Concentrações obtidas por ICP OES após digestão ácida das amostras. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a.= unidade arbitrária.

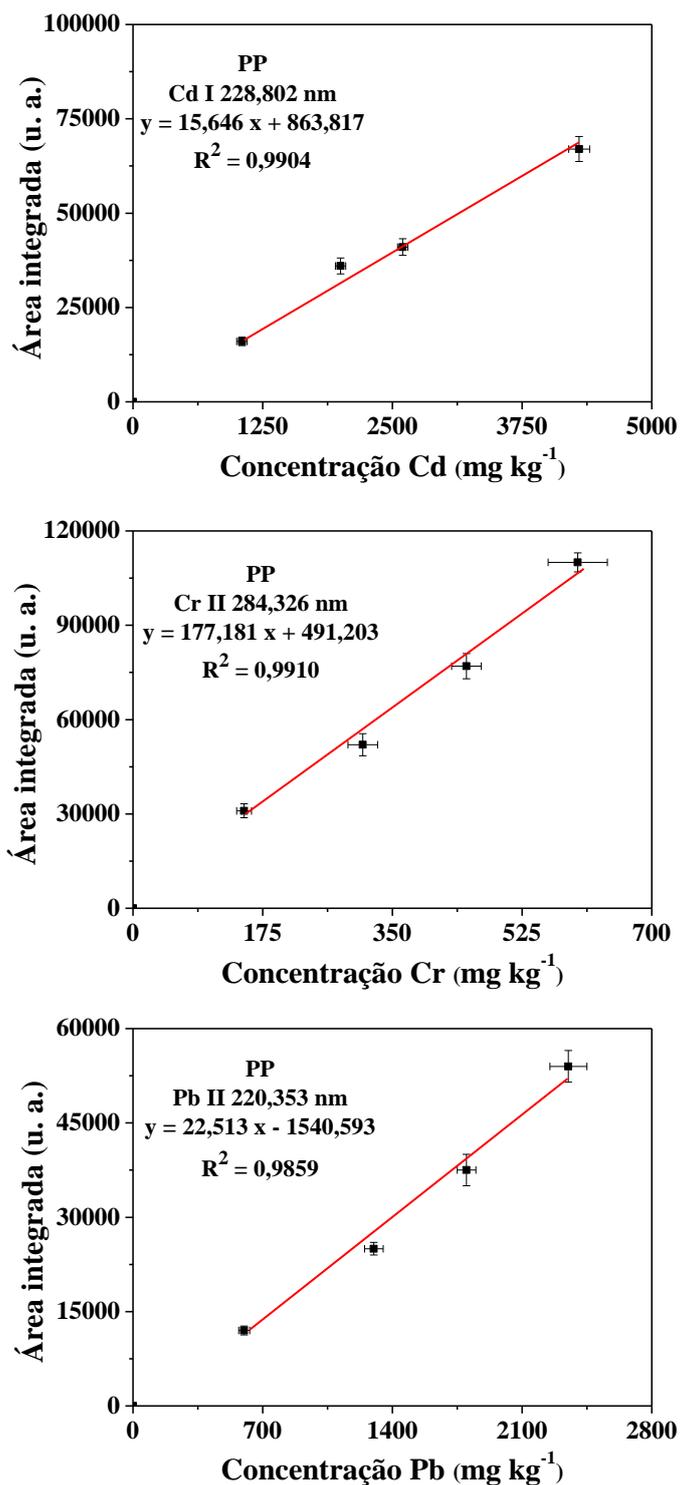


Figura 24 - Curvas analíticas de calibração de Cd, Cr e Pb com placas PP. Concentrações obtidas por ICP OES após digestão ácida das amostras. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração. As barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera), u.a. = unidade arbitrária.

A partir das curvas de calibração obtidas pode-se determinar a concentração desses elementos nas amostras de embalagens. Os LODs, calculados a partir da Equação 2 descrita no item 3.6, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Limites de detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Cd, Cr e Pb nas linhas de emissão selecionadas para análise das placas de PEAD e PP.

<b>Elemento</b>	<b>PEAD</b>	<b>PP</b>
Cd I 228,802 nm	16	13
Cr II 284,326 nm	4	4
Pb II 220,353 nm	6	5

Os LODs obtidos para Cd e Pb na placa de PP foram ligeiramente menores do que os valores observados para o PEAD. A diretiva europeia CE 94/62 relativa as embalagens e resíduos de embalagens estabelece que a soma das concentrações de Pb, Cd, Cr e Hg não deve ser superior a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (CE, 1994). No Brasil, a ANVISA estabelece que a concentração de Cd, Cr e Pb em corantes utilizados em embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos não deve ser superior a 100, 1000 e  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (ANVISA, 2010). Portanto, os limites de detecção obtidos nas placas de PEAD e PP atendem as exigências de ambas as legislações e permitem o emprego de LIBS para a análise direta de Cd, Cr e Pb em embalagens produzidas com esses polímeros.

#### 5.4. Análise das amostras de embalagens

Foram analisadas 60 amostras de embalagens rígidas, sendo que 36 foram produzidas com PEAD e 24 com PP. Dentre as embalagens produzidas com PEAD, 3 eram de produtos alimentícios, 25 de produtos de higiene pessoal e 8 de produtos de limpeza. Das embalagens produzidas com PP, 19 eram de produtos alimentícios, 3 de higiene pessoal e 2 de produtos de limpeza.

O interesse pela determinação de contaminantes em embalagens de alimentos, deve-se à possibilidade desses elementos uma vez presentes, migrarem para o alimento. Por outro

lado, a presença de contaminantes em embalagens plásticas em geral desperta uma grande preocupação com relação ao seu descarte pós-consumo, visto que muitas vezes não existe uma gestão adequada deste tipo de resíduo. Nos últimos anos, a preocupação crescente com o impacto ambiental decorrente do descarte pós-consumo sem um controle prévio, tem despertando o interesse pela reciclagem desses materiais. Assim, a reciclagem de polímeros termoplásticos, classe a qual pertencem o PEAD e PP, tem sido incentivada através de políticas de coleta seletiva e, conseqüentemente, aumentado substancialmente o volume desses polímeros utilizados para reciclagem. Dessa maneira, o controle da presença de contaminantes nesses polímeros ganha importancia ainda maior.

Nas análises foram utilizados 10 pulsos, 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso, 6  $\mu\text{s}$  de integração. A análise das amostras por LIBS, revelou a presença de Cr e Pb em duas amostras, sendo uma produzida com PEAD e outra PP (identificadas como Am44 e Am20, de coloração laranja e verde, respectivamente), e a presença de Cd, Cr e Pb em uma única amostra produzida com PP (identificada como Am45 e de coloração laranja). As Figuras 25 a 27 mostram os fragmentos dos espectros de emissão de Cd, Cr e Pb obtidos por LIBS das amostras contaminadas.

As amostras que apresentaram contaminação foram digeridas em meio ácido em forno de microondas e os valores de Cd, Cr e Pb determinados por ICP OES. O programa de aquecimento utilizado está descrito na Tabela 1 do item 3.4. As concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de embalagens contaminadas determinadas por ICP OES e LIBS são apresentadas na Tabela 8.

As determinações por ICP OES confirmaram a presença dos analitos encontrados por LIBS nas amostras e também indicaram a presença de Cd nas amostras Am44 e Am20. A determinação por LIBS não indicou a presença de Cd nessas amostras porque os teores encontrados por ICP OES estão abaixo do LOD obtido para Cd na análise por LIBS.

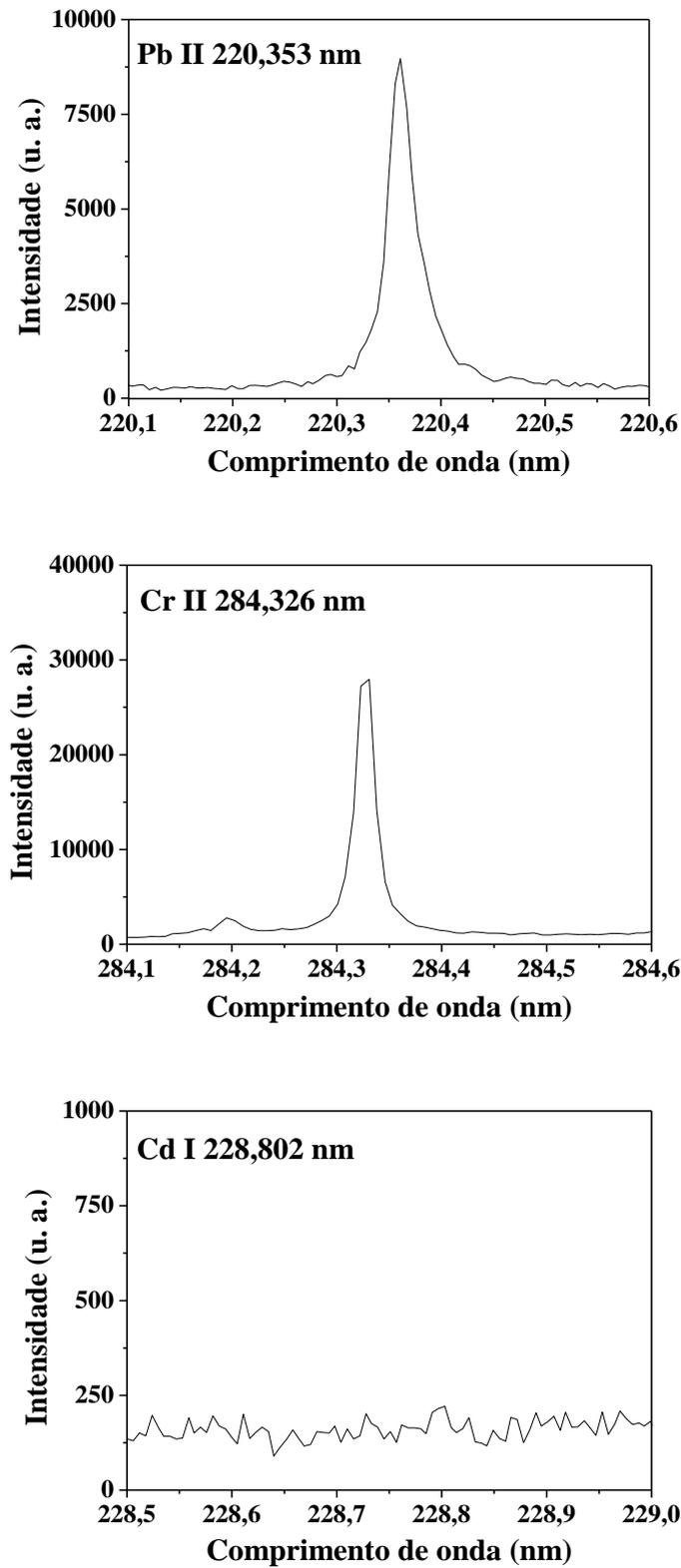


Figura 25 - Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am44. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

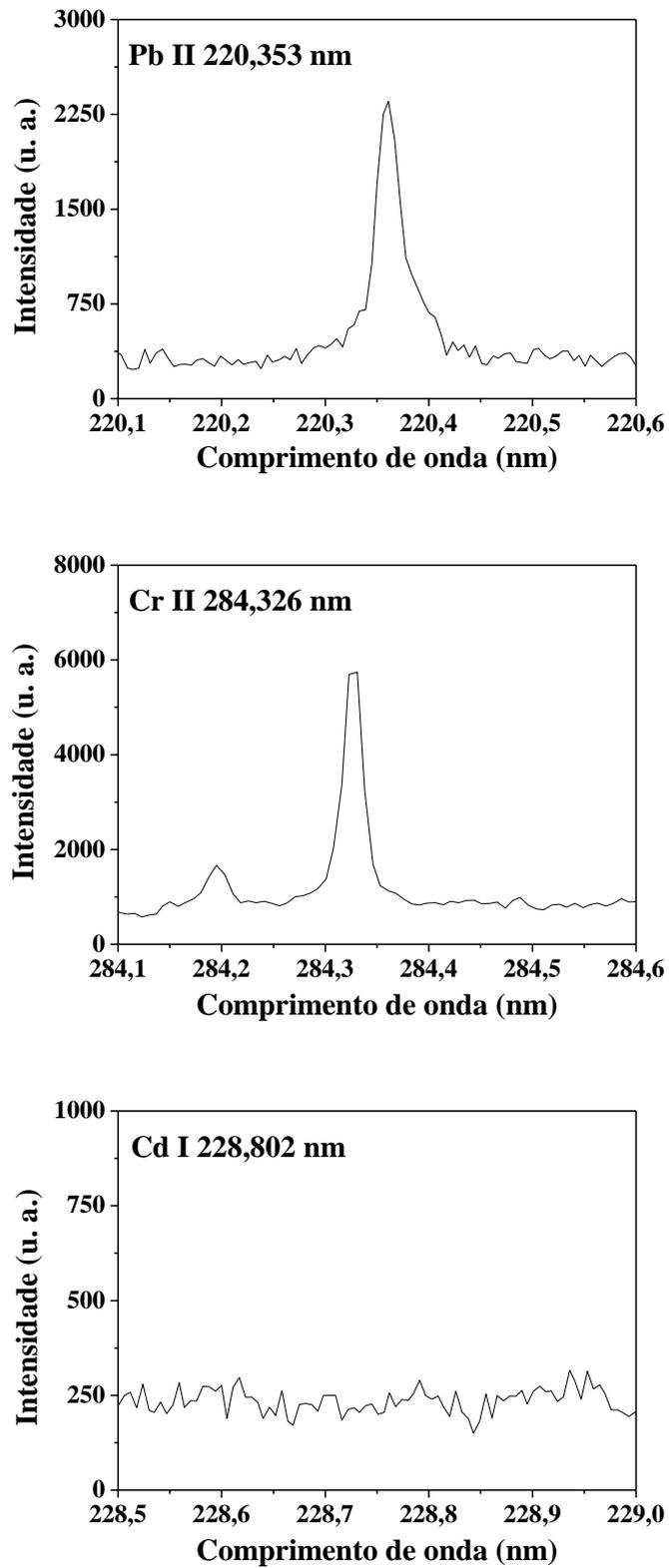


Figura 26 - Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am20. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

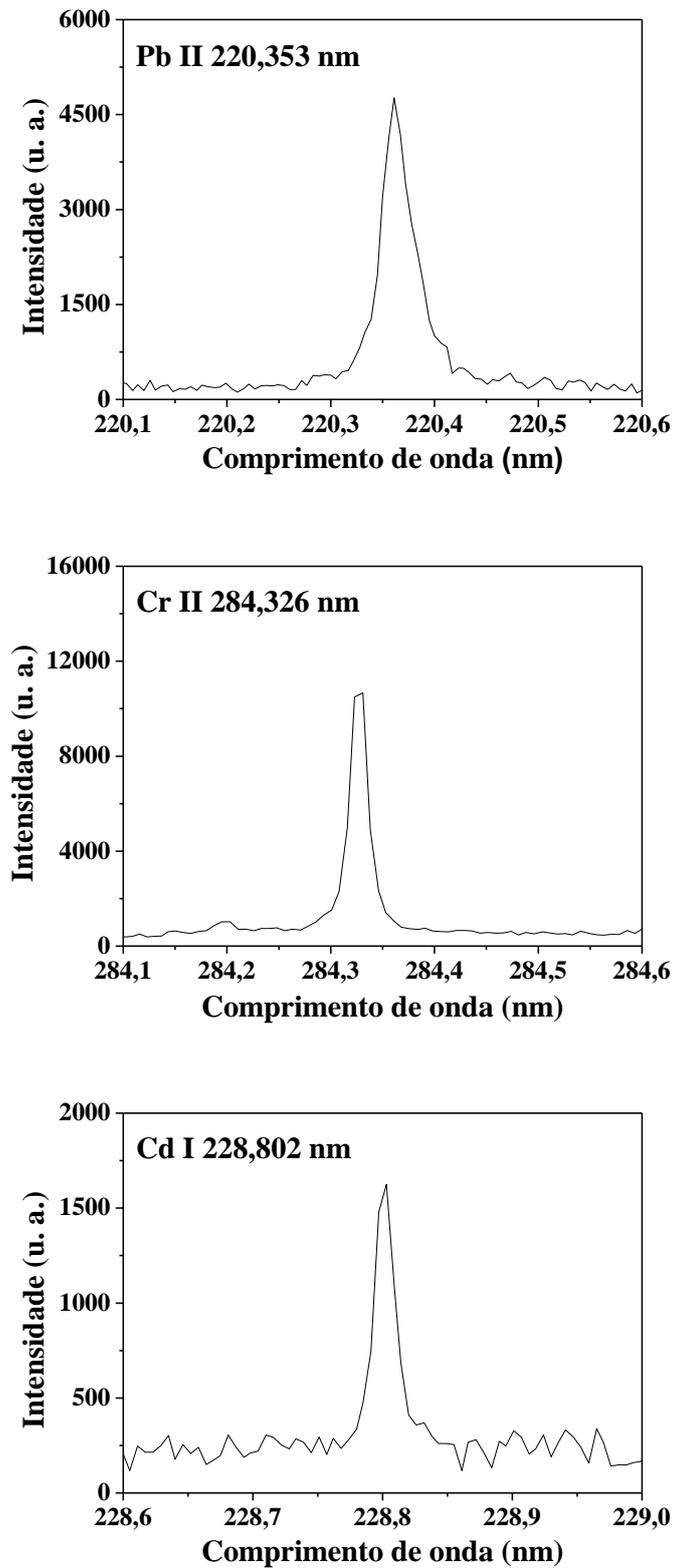


Figura 27 - Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Pb II 220,353 nm, Cr II 284,326 nm e Cd I 228,802 nm obtidos para a amostra Am45. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 10 pulsos, 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

Tabela 8 - Concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de embalagens determinado por ICP OES e LIBS. Incertezas correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão ( $n=3$  para ICP OES e  $n =3$  espectros médios, 10 crateras/espectro médio, 10 pulsos/cratera para LIBS). Os valores entre parênteses referem-se aos valores calculados de t. O valor crítico de t para 2 graus de liberdade e 95 % de probabilidade é 4,30.

Amostra	Polímero	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	
		ICP OES	LIBS
Am44	PP	2,0 $\pm$ 0,1	< 13
Am20	PEAD	1,6 $\pm$ 0,1	< 16
Am45	PP	170 $\pm$ 10	150 $\pm$ 10 (2,00)
		Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	
		ICP OES	LIBS
Am44	PP	390 $\pm$ 25	370 $\pm$ 10 (1,05)
Am20	PEAD	90 $\pm$ 6	80 $\pm$ 5 (1,81)
Am45	PP	350 $\pm$ 25	240 $\pm$ 15 (5,33)
		Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	
		ICP OES	LIBS
Am44	PP	2700 $\pm$ 100	1700 $\pm$ 100 (10,00)
Am20	PEAD	640 $\pm$ 30	570 $\pm$ 30 (2,33)
Am45	PP	2200 $\pm$ 90	860 $\pm$ 30 (22,96)

As concentrações de Pb na amostra Am44 e as de Pb e Cr na Am45 não foram concordantes de acordo com o teste t ao nível de 95 % de confiança. Essas diferenças de valores nas amostras com altos teores de Pb também foram observadas por Godoi (2010) na determinação de Pb em brinquedos por LIBS utilizando estratégia de calibração semelhante a utilizada nesta tese. A significativa diferença nos teores obtidos para o Pb e Cr nas amostras Am44 e Am45 sugere a ocorrência de um pronunciado efeito de matriz na análise de polímeros por LIBS.

As maiores diferenças observadas nas amostras produzidas com PP sugerem, ainda, que o efeito de matriz é mais pronunciado para este polímero. O efeito de matriz também é

uma das dificuldades para calibração na análise direta de polímeros por fluorescência de raio-X, como relatado na comparação de padrões de poliuretano e poliéster para a determinação de V, Cr, Co, Ni, Ge e Sb (NAKANO e NAKAMURA, 2003).

No presente caso, embora tenham sido observados valores não concordantes entre os teores de Cr e Pb determinados por LIBS e ICP OES, esses resultados não invalidam a hipótese de se utilizar LIBS para análises de embalagens plásticas, uma vez que é possível avaliar qualitativamente e semi-quantitativamente a presença de contaminantes em embalagens plásticas e polímeros. Porém, como evidenciado pela discrepância entre alguns resultados, o conhecimento da composição da matriz e os efeitos que podem decorrer da interação entre o laser e o material da amostra são cruciais para recomendar análises quantitativas por LIBS.

### **5.5. Efeito da taxa de repetição e número de pulsos**

Avaliou-se o efeito da taxa de repetição dos pulsos de laser e do número de pulsos na análise de PEAD e PP por LIBS utilizando-se os parâmetros otimizados anteriormente, e variando-se a frequência dos pulsos de laser entre 1 e 10 Hz, com 10, 25 e 50 pulsos.

As Figuras 28 a 33 mostram as imagens 3D das crateras formadas na superfície do PEAD e PP. As placas poliméricas utilizadas foram preparadas conforme descrito no item 3.2, com teor de pigmento a base de Cr e Pb de 1,5%.

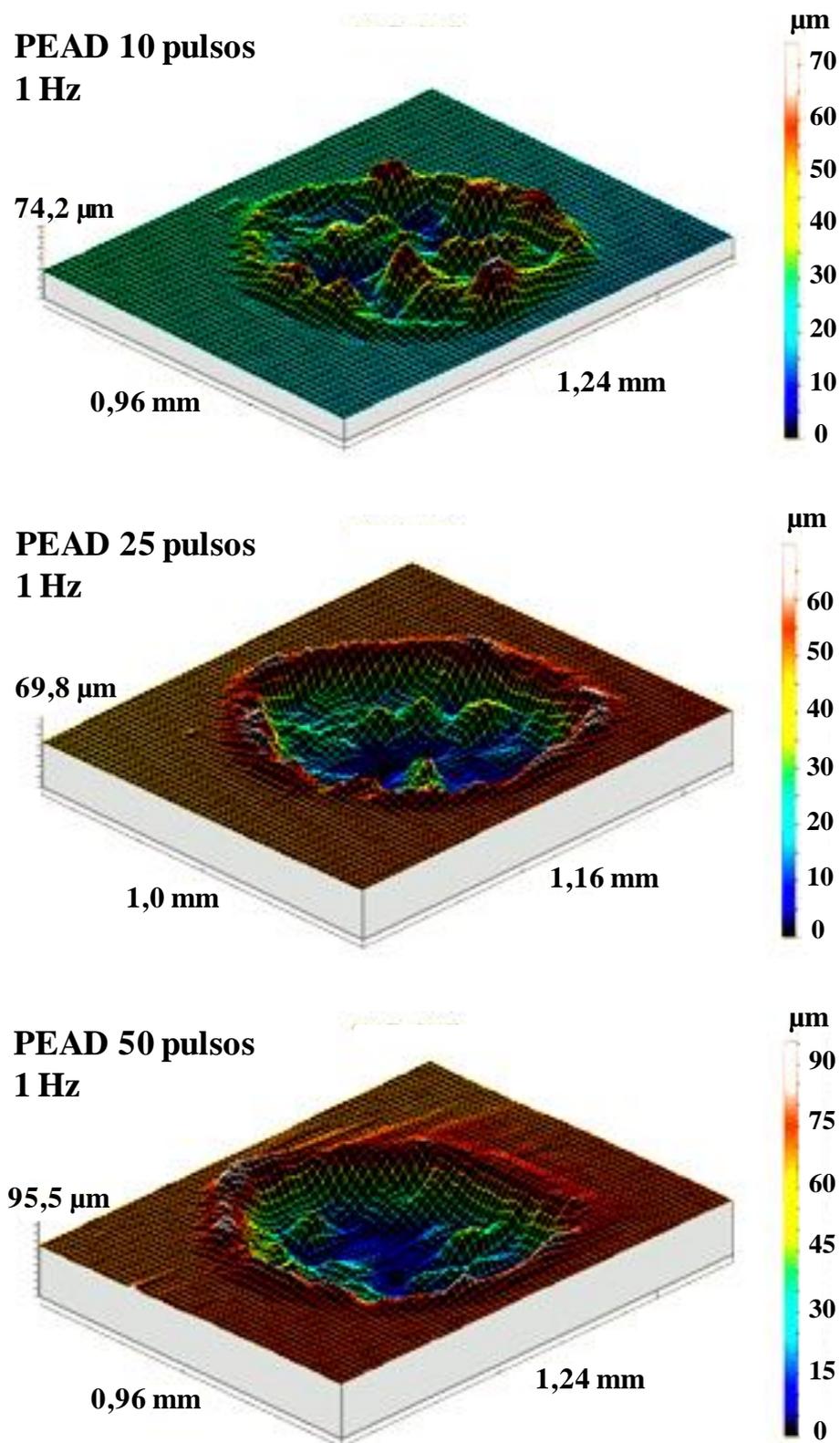


Figura 28 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 1 Hz em PEAD. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

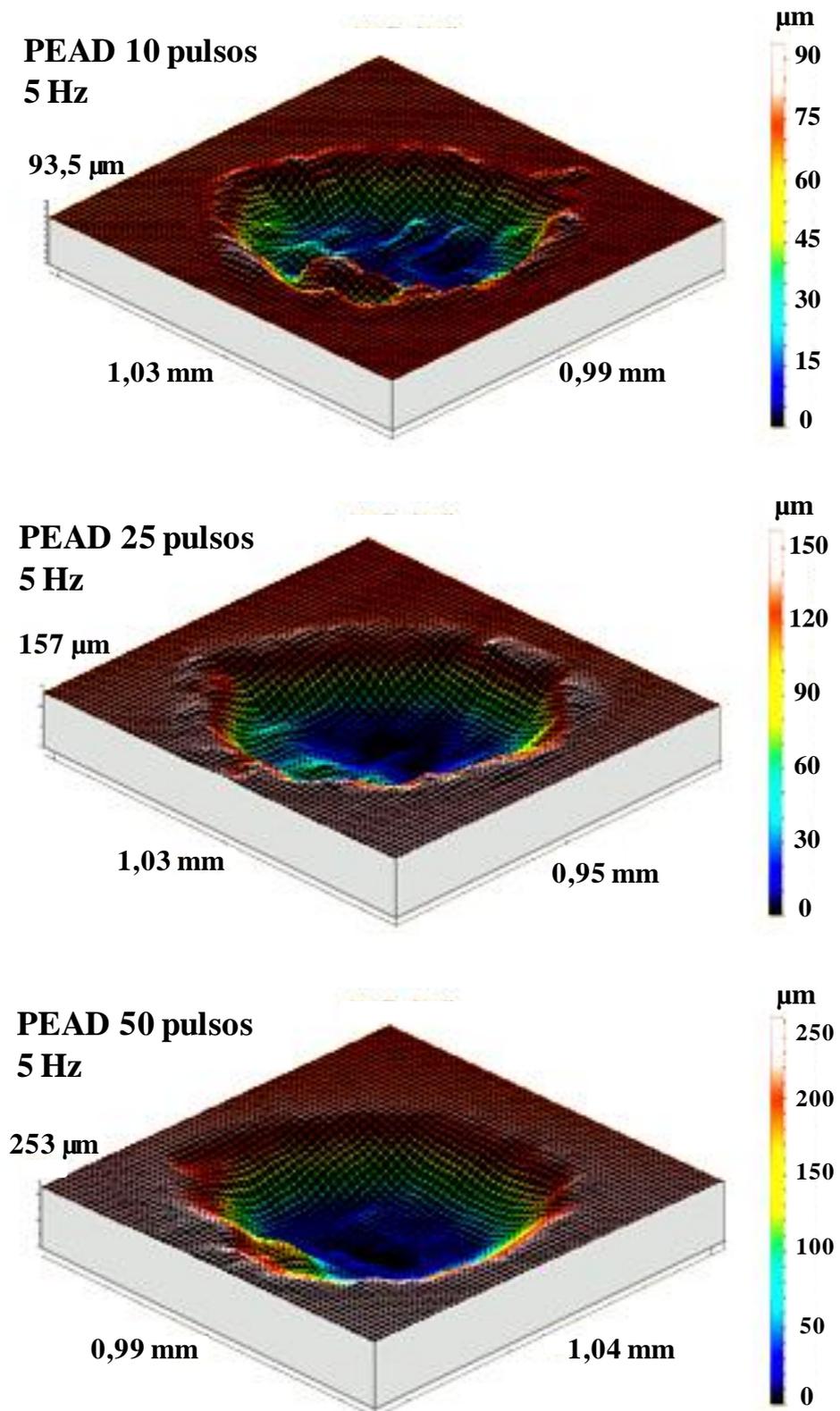


Figura 29 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 5 Hz em PEAD. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ ),  $85 \text{ J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

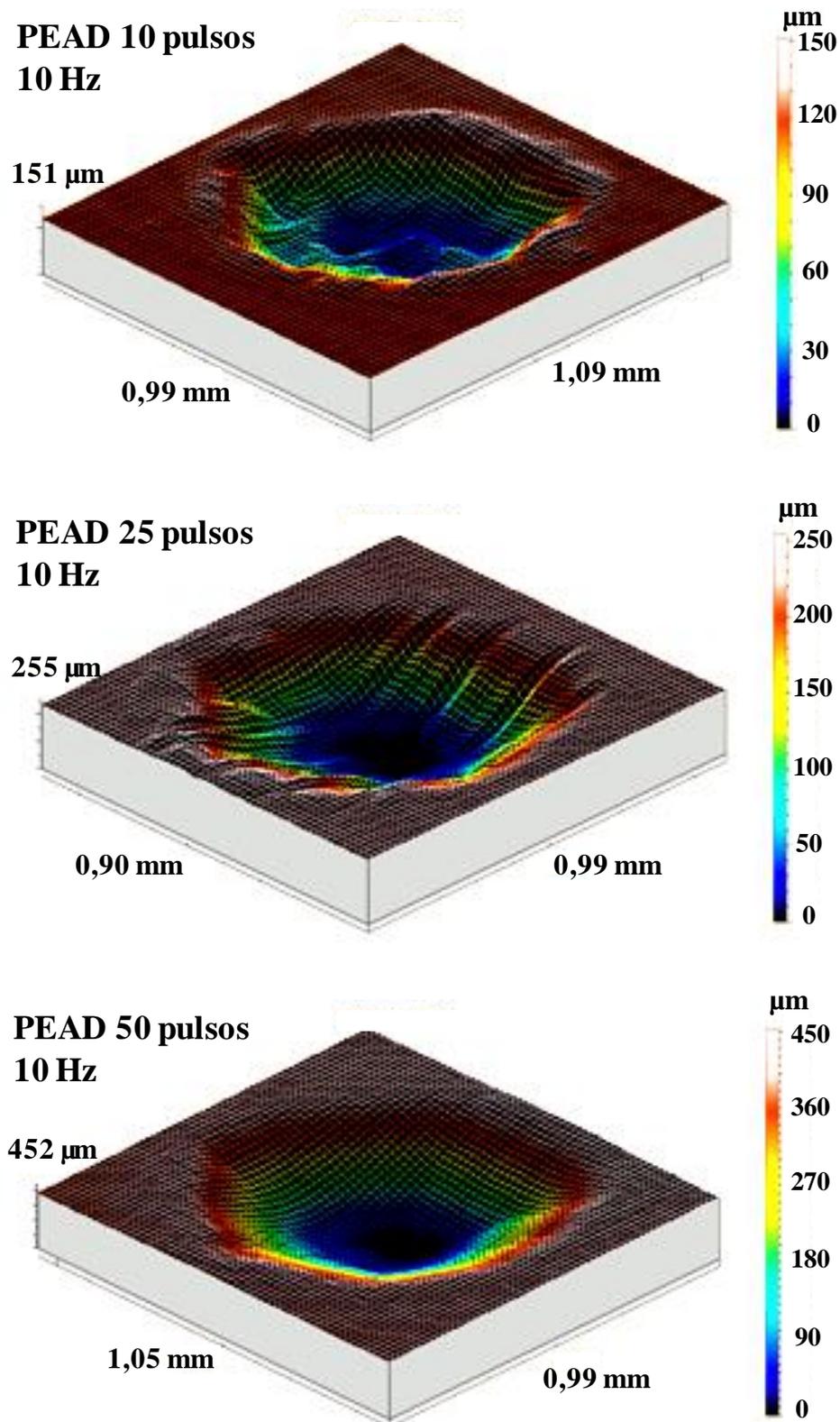


Figura 30 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 10 Hz em PEAD. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

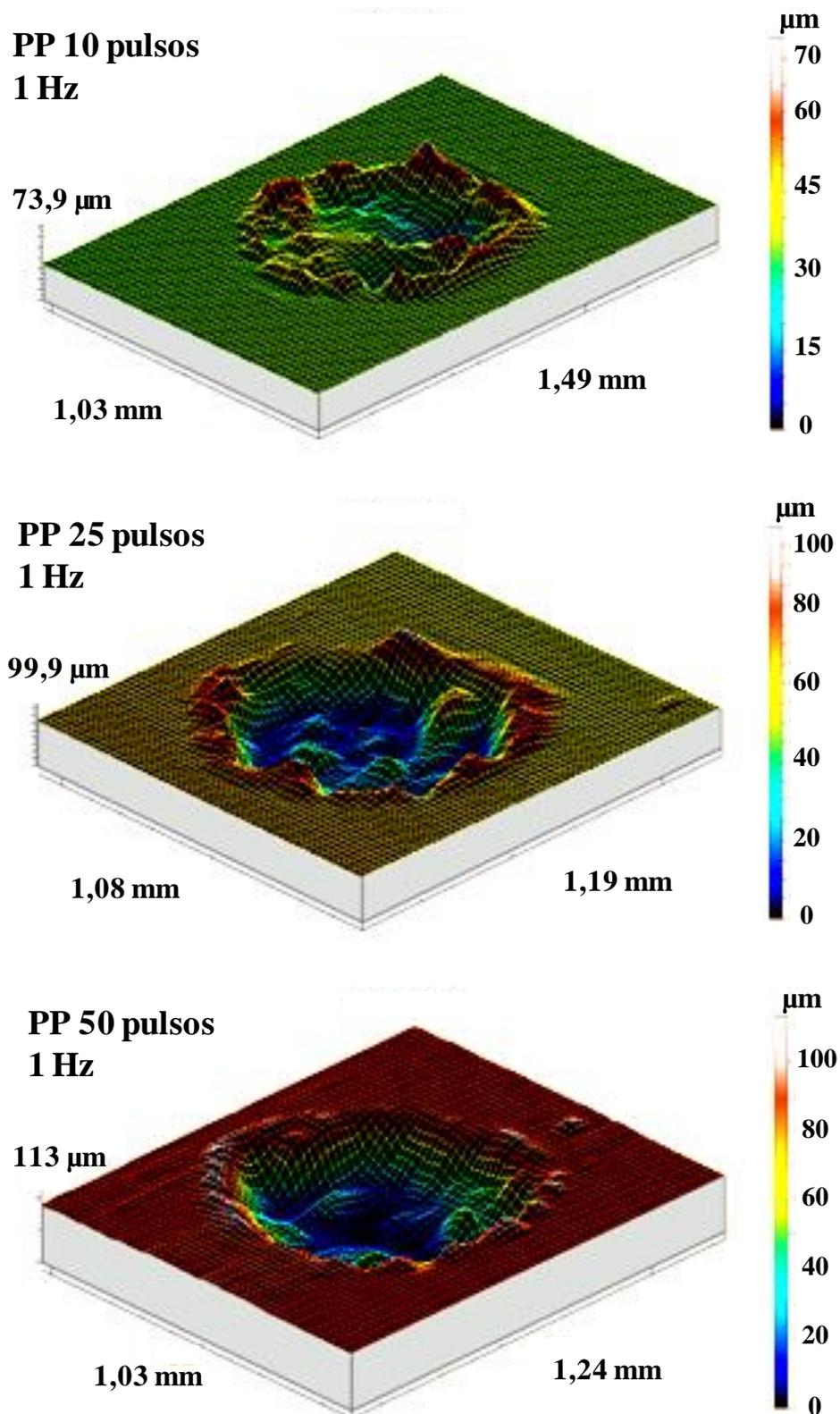


Figura 31 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 1 Hz em PP. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ ),  $85 \text{ J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

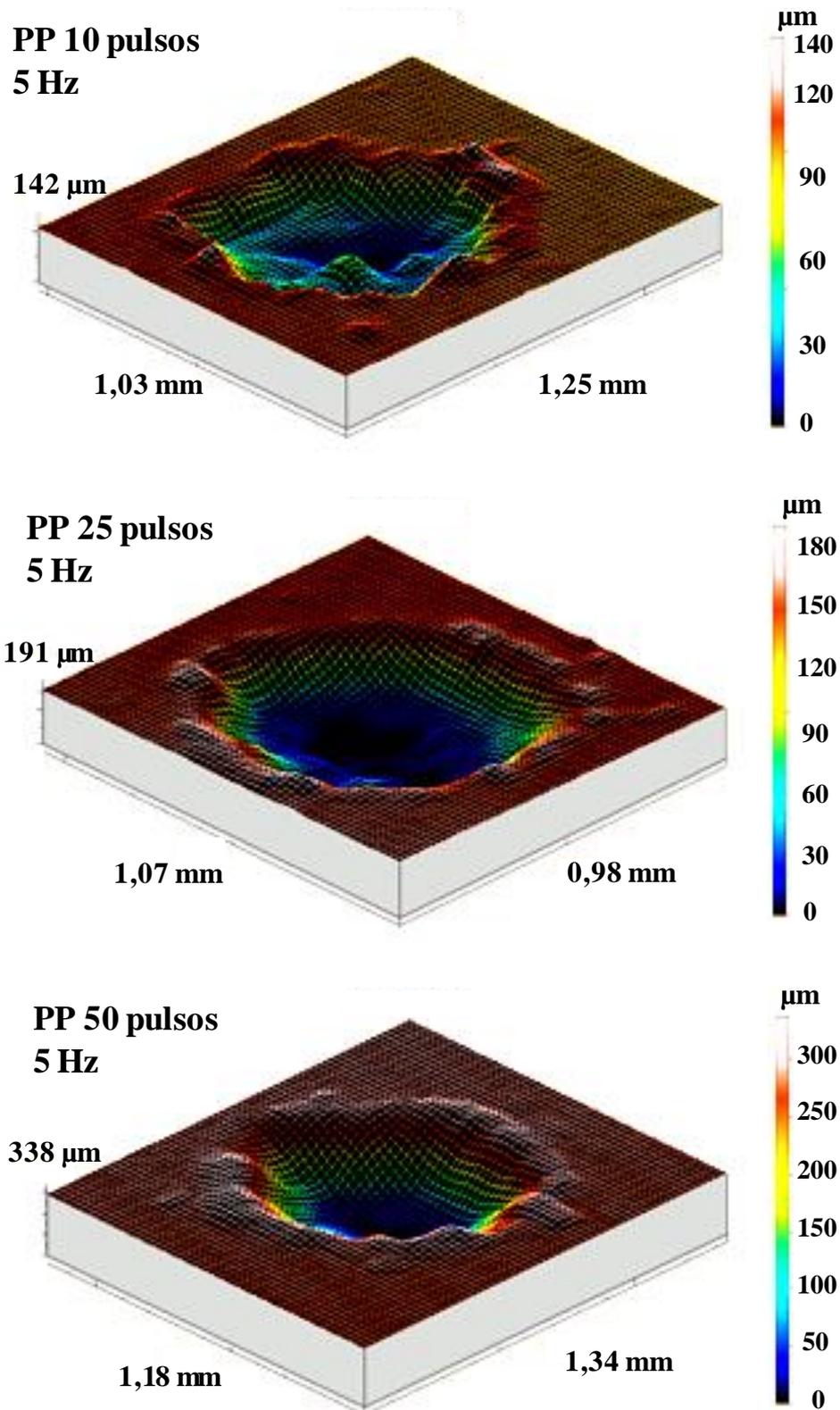


Figura 32 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 5 Hz em PP. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ ),  $85 \text{ J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

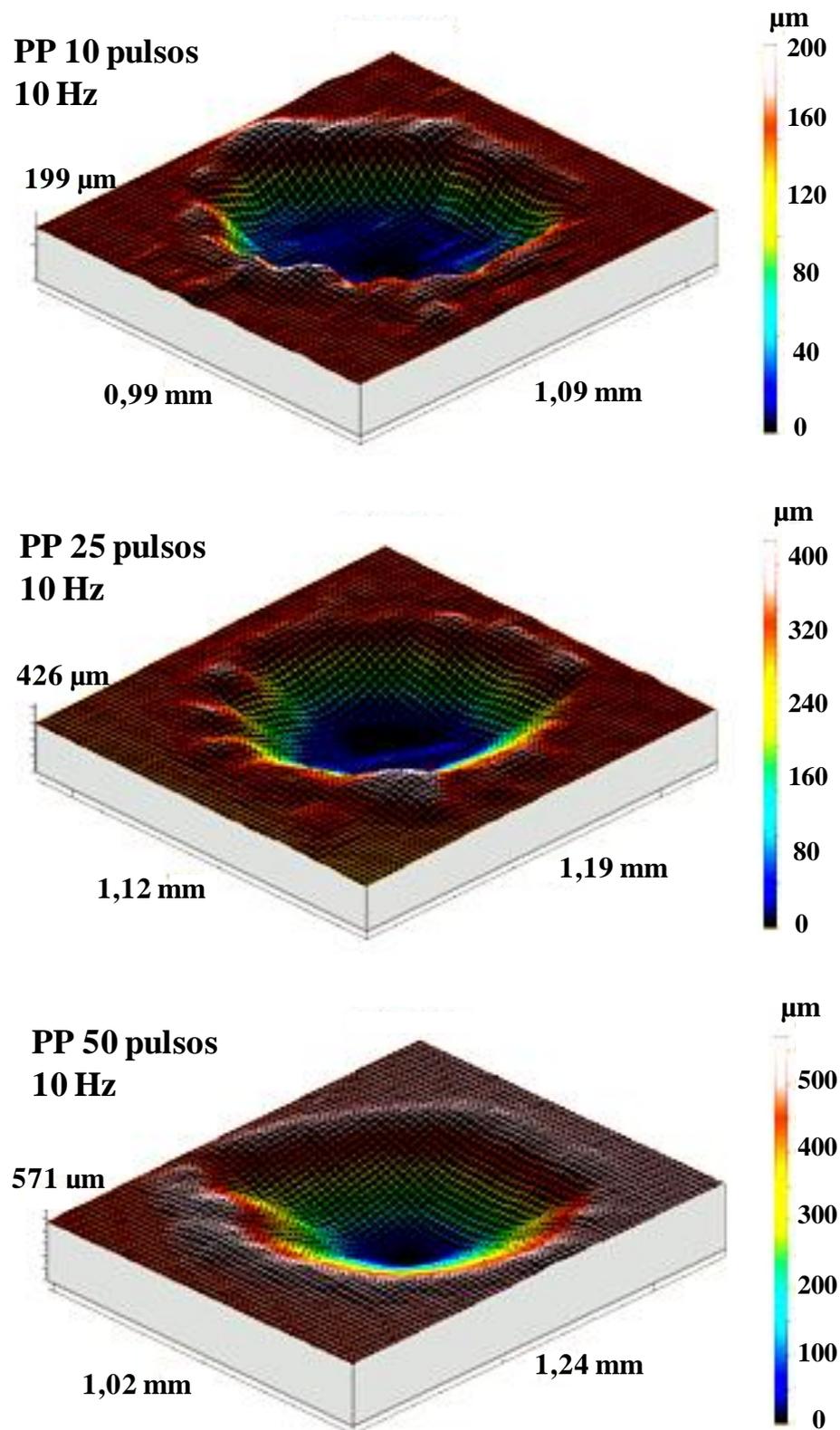


Figura 33 - Perfilometria das crateras obtidas com 10, 25 e 50 pulsos e taxa de repetição de 10 Hz em PP. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de  $610 \mu\text{m}$ ),  $85 \text{ J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração.

A Tabela 9 mostra as massas abladadas de PEAD e PP após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz. As massas abladadas foram estimadas com base no volume médio das crateras formadas em 5 locais diferentes de uma mesma amostra, e o volume de cada cratera foi calculado pelo software TalyMap<sup>®</sup>.

Tabela 9 - Massas removidas das placas de PEAD e PP após ablação com 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 1, 5 e 10 Hz.

	<b>PEAD</b>	<b>PP</b>
Pulsos	Massa ablada ( $\mu\text{g}$ )	
1 Hz		
10	$3 \pm 1$	$3 \pm 1$
25	$8 \pm 2$	$11 \pm 2$
50	$15 \pm 2$	$14 \pm 2$
5 Hz		
10	$9 \pm 2$	$16 \pm 3$
25	$23 \pm 2$	$32 \pm 2$
50	$46 \pm 4$	$47 \pm 7$
10 Hz		
10	$22 \pm 3$	$33 \pm 4$
25	$43 \pm 5$	$61 \pm 5$
50	$88 \pm 6$	$80 \pm 8$

As imagens obtidas por perfilometria mostram que a largura e profundidade das crateras aumentaram com o número de pulsos e com a taxa de repetição para ambos os polímeros. Com taxa de repetição de 1 Hz, observaram-se crateras com grande variação na massa removida quando 10 pulsos de laser foram aplicados, enquanto que com 25 e 50 pulsos as crateras apresentaram uma geometria mais uniforme. Podem-se observar pequenas bordas ao redor das crateras em ambos os polímeros, devidas aos efeitos térmicos causados pelo intervalo relativamente longo entre os pulsos (1000 ms), que permite o resfriamento do polímero. Conseqüentemente, a superfície ablada torna-se irregular após o término do

processo de ablação. A superfície irregular e porosa após a ablação também foi observada em polimetilmetacrilato (PMMA) (LIU; FENG; YI et al., 2000) e os autores sugeriram que esse comportamento está relacionado com efeitos térmicos que ocorrem durante a formação do plasma e que são afetados pelo comprimento de onda do laser, pela taxa de repetição e pelo número de pulsos.

Observaram-se altos coeficientes de variação (>35%) na massa ablada estimada para as crateras formadas após 10 pulsos do laser com taxa de repetição de 1 Hz para PEAD e PP. Porém, nas crateras formadas após 25 e 50 pulsos, com a mesma taxa de repetição, os coeficientes de variação diminuíram para 20%, o que era esperado devido à maior massa de material removida pela ablação, proporcionando uma amostragem mais adequada.

Por outro lado, crateras muito mais uniformes foram obtidas após 10, 25 e 50 pulsos com taxas de repetição de 5 e 10 Hz, com diminuição considerável nos coeficientes de variação das massas abladadas, que ficaram entre 18 e 5 %, respectivamente. Cabe observar a formação de pequenas bordas nas crateras de PEAD após 10 e 25 pulsos de laser com taxa de repetição de 5 Hz, e após 10 pulsos com taxa de repetição de 10 Hz. Nas placas de PP observa-se que houve formação de bordas em todas as crateras.

As massas removidas após a ablação com 5 e 10 Hz (Tabela 9) apresentaram uma considerável diferença entre o PEAD e PP após 10 e 25 pulsos de laser, sendo que a massa removida de PP foi consideravelmente maior que a de PEAD. Porém, não foram observadas diferenças significativas nas massas abladadas após 50 pulsos de laser para ambos os polímeros. Diferentes geometrias e formação de bordas nas crateras em função da composição polimérica também foram observadas na análise de brinquedos plásticos por LIBS (GODOI et al., 2009).

A Tabela 10 mostra as profundidades das crateras nas placas de PEAD e PP após a aplicação de 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz. Pode-se observar que as crateras obtidas após a aplicação de 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 5 e 10 Hz na placas de PP são mais profundas que as obtidas nas placas de PEAD, o que justifica a maior massa removida das placas de PP após 10 e 25 pulsos com taxas de repetição de 5 e 10 Hz.

Porém, quando foram aplicados 50 pulsos, apesar da maior profundidade da cratera no PP, não se observam diferenças entre as massas abladadas. O fato de não haver diferença entre as massas removidas das placas de PP e PEAD com 50 pulsos, apesar da considerável

diferença na profundidade das crateras, pode ser atribuído aos efeitos térmicos mais pronunciados no PP. Este fato é evidenciado pela formação de uma borda pronunciada ao redor da cratera após 50 pulsos de laser, a qual não é observada nas crateras formadas no PEAD.

Tabela 10 - Profundidade média das crateras nas placas de PEAD e PP após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz.

	PEAD	PP
Pulsos	Profundidade das crateras ( $\mu\text{m}$ )	
1 Hz		
10	$45 \pm 15$	$50 \pm 15$
25	$55 \pm 10$	$62 \pm 12$
50	$85 \pm 15$	$90 \pm 15$
5 Hz		
10	$70 \pm 6$	$100 \pm 11$
25	$130 \pm 10$	$165 \pm 10$
50	$220 \pm 10$	$270 \pm 15$
10 Hz		
10	$120 \pm 7$	$165 \pm 15$
25	$225 \pm 10$	$310 \pm 20$
50	$420 \pm 15$	$530 \pm 25$

As Figuras 34 e 35 mostram os sinais de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm nas placas de PEAD e PP após 25 pulsos de laser com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz. Observa-se que a intensidade de emissão foi proporcional ao aumento da massa removida durante o processo de ablação em função do maior número de pulsos e do aumento da taxa de repetição (Tabela 10).

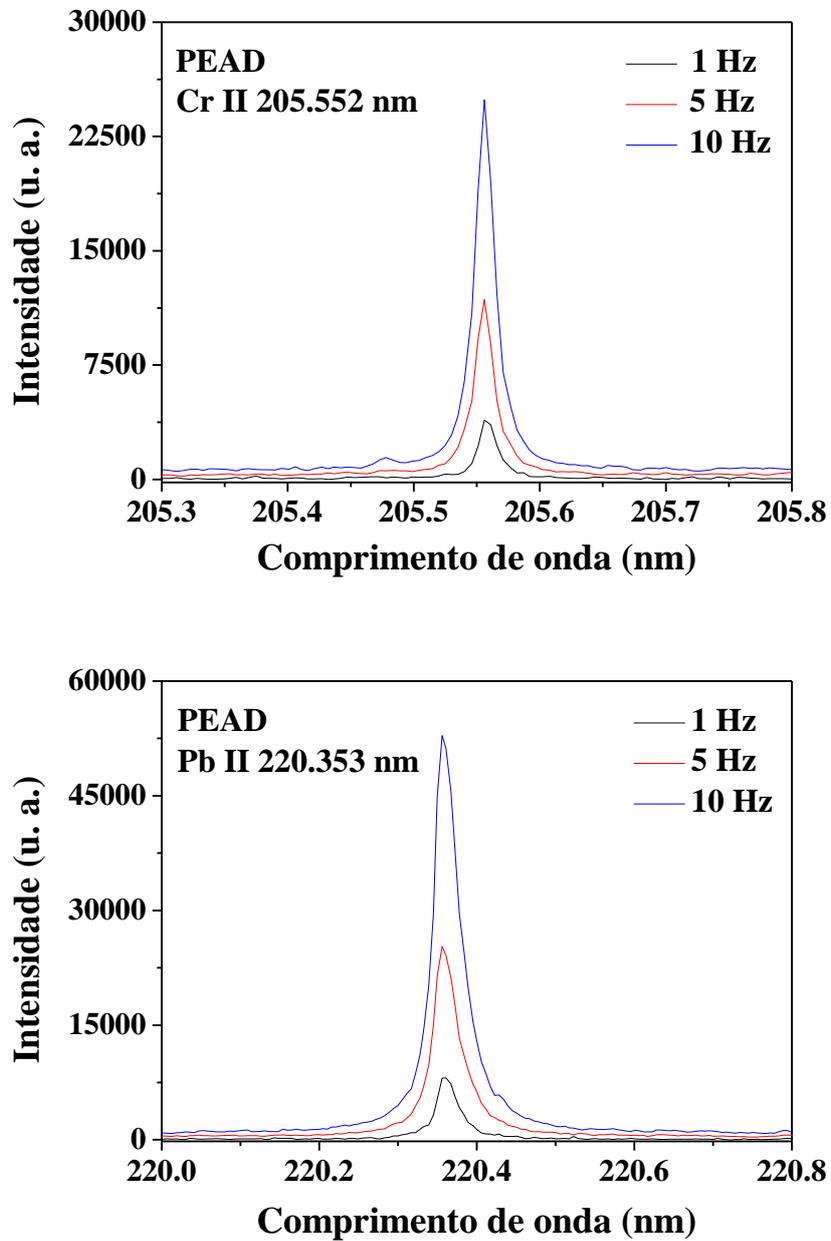


Figura 34 - Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm após 25 pulsos com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz na placa de PEAD. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

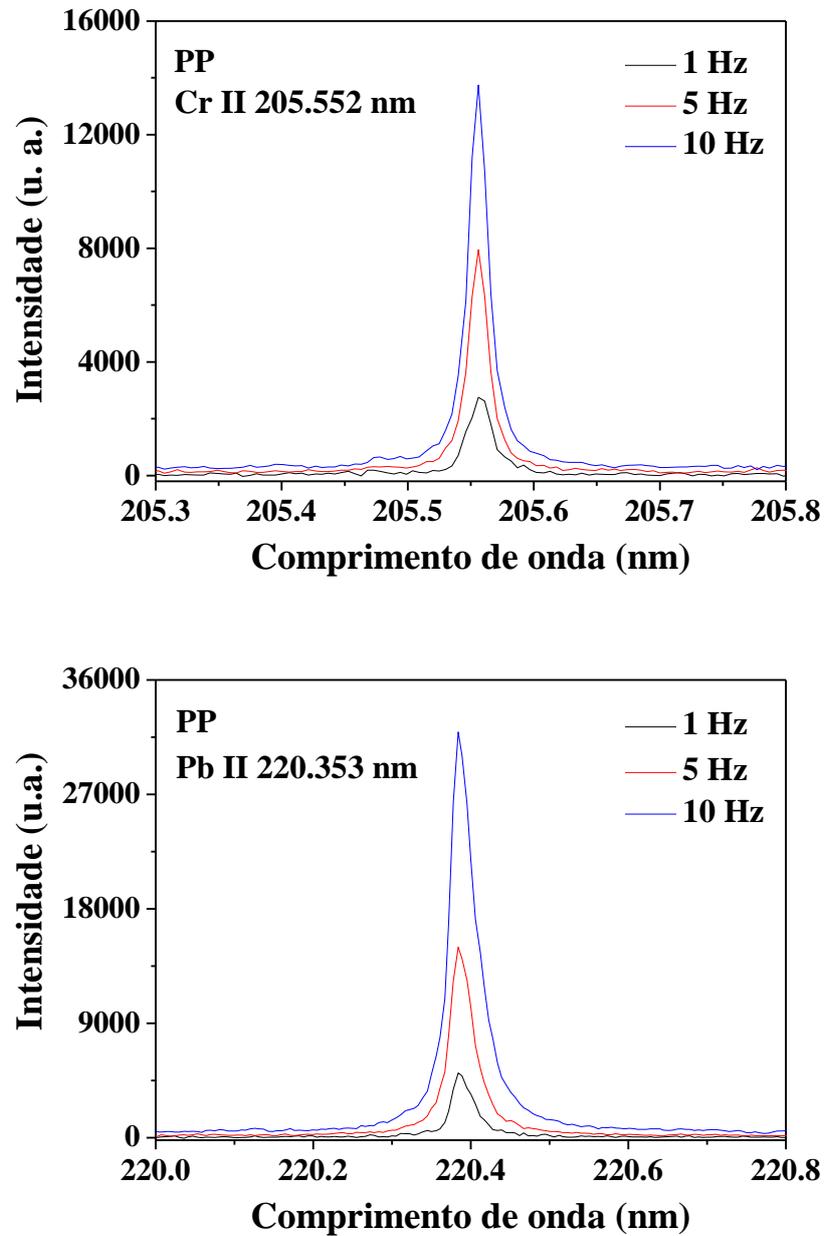


Figura 35 - Fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Cr II 284,326 nm e Pb II 220,353 nm após 25 pulsos com taxas de repetição de 1, 5 e 10 Hz na placa de PP. Parâmetros: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$ ), 85  $\text{J cm}^{-2}$ , 2  $\mu\text{s}$  de atraso e 6  $\mu\text{s}$  de integração, u.a. = unidade arbitrária.

Nas Figuras 36 e 37, as micrografias das crateras de PP e PEAD mostram que os efeitos térmicos no processo de ablação foram mais pronunciados para o PP, uma vez que no PEAD as crateras foram mais uniformes e não ocorreu a formação de bordas ao redor das mesmas.

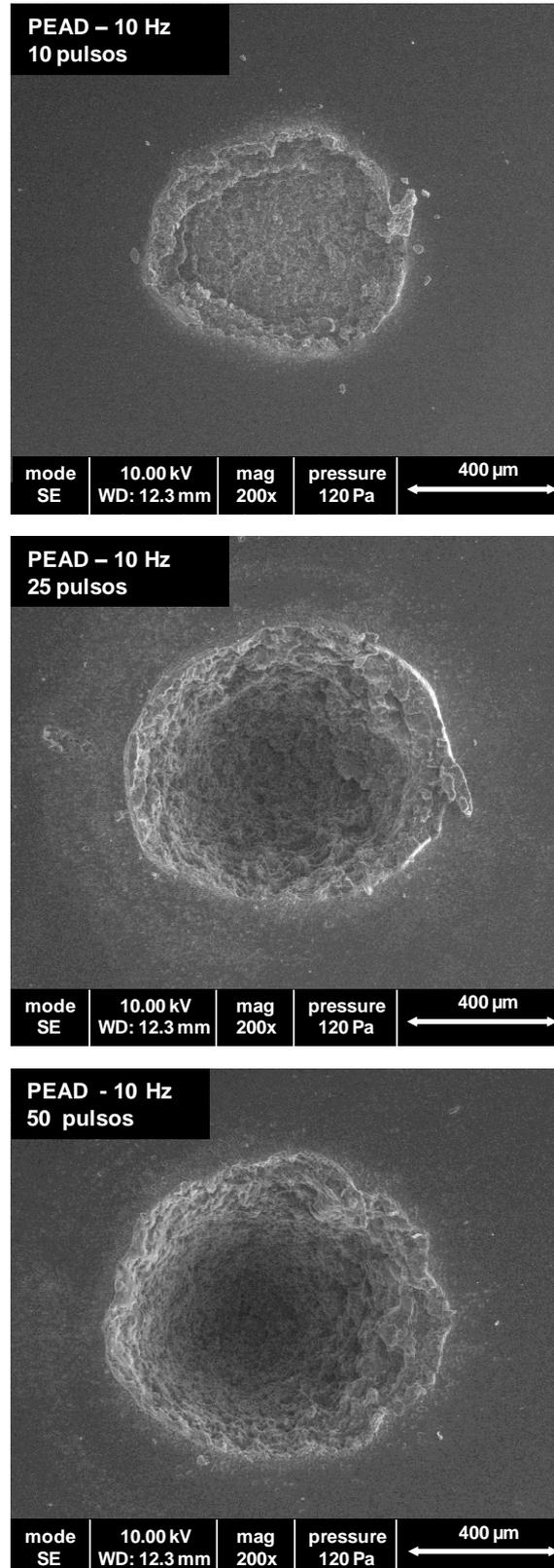


Figura 36 - Micrografias de crateras formadas na placa de PEAD após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 10 Hz. Condições: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610 μm), 85 J cm<sup>-2</sup>, 2 μs de atraso e 6 μs de integração.

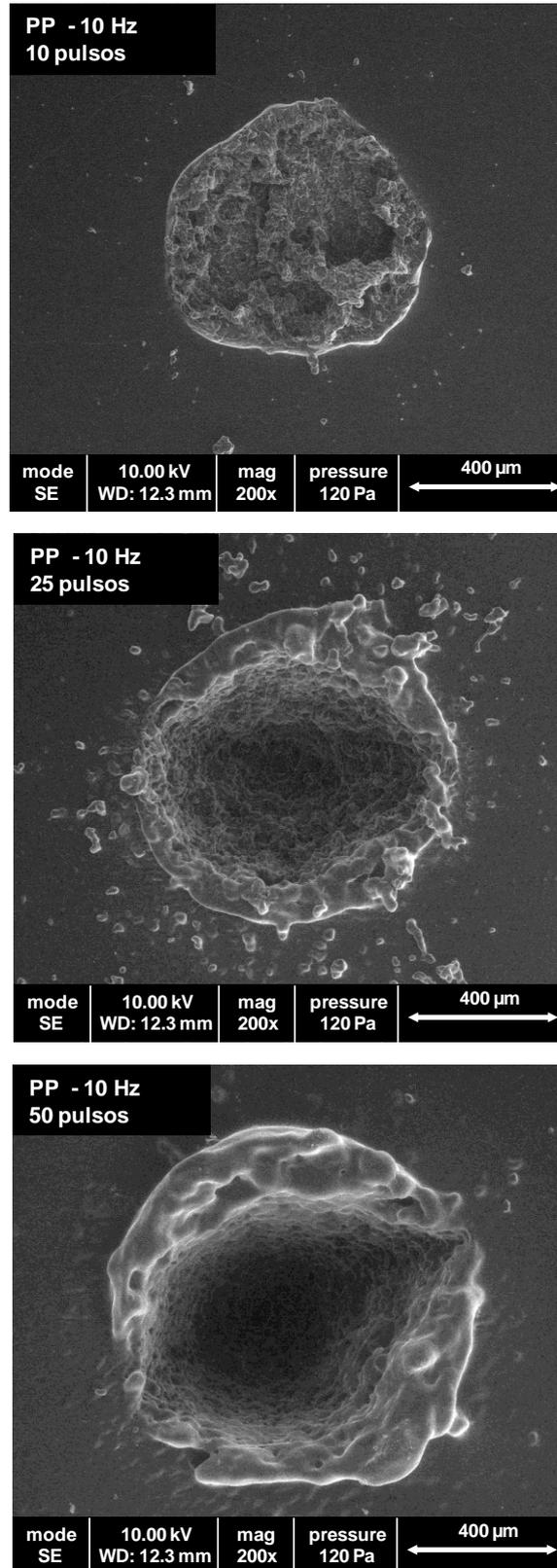


Figura 37 - Micrografias de crateras formadas na placa de PP após 10, 25 e 50 pulsos de laser com taxa de repetição de 10 Hz. Condições: 18 cm de LTSD (diâmetro de focalização de 610 μm), 85 J cm<sup>-2</sup>, 2 μs de atraso e 6 μs de integração.

A ablação em polímeros depende das propriedades físico-químicas e dos parâmetros do laser e envolve processos fototérmicos e/ou fotoquímicos (HAHN; LIPPERT; WOKAUN, 1999). Os processos fototérmicos estão associados à absorção de fótons, seguida pela liberação desses fótons na matriz polimérica, induzindo um rápido aumento da temperatura, acarretando a decomposição térmica do polímero. Quando a energia vibracional atinge um determinado limiar de fluência, as ligações químicas do polímero quebram-se, resultando em um fenômeno conhecido como fotofragmentação. Esses fragmentos, em geral, ocupam um volume maior em relação ao material ao seu redor, o que leva à ejeção desses fragmentos (PHAM et al., 2002).

Nesta tese os experimentos foram realizados com o laser operando no infravermelho (1064 nm) e, assim, apenas os processos fototérmicos ocorrem durante a ablação, que contrasta com os processos fotoquímicos que promovem a quebra de ligações químicas através de pulsos de laser no ultravioleta (266 nm). As principais propriedades dos polímeros que podem influenciar o processo de ablação são o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

A cristalinidade em polímeros refere-se a um arranjo de moléculas, que indica a uniformidade e a compactação das cadeias moleculares e pode ser atribuída à formação de cristais sólidos com forma geométrica definida (SPERLING, 2006). Assim, a região cristalina é a parte do polímero que possui essas características. Em contraste, a região do polímero que apresenta uma estrutura aleatória, sem uma ordem molecular definida, é chamada de região amorfa. Portanto, o grau de cristalinidade de um polímero é definido como a razão entre a região cristalina e a região amorfa do polímero.

A temperatura de fusão cristalina é definida como a temperatura na qual a região cristalina do polímero é decomposta e fundida. Nesta temperatura, as fases líquida e sólida têm a mesma energia livre de Gibbs e a cadeia polimérica torna-se líquida e desordenada (BOWER, 2002). Por sua vez, a temperatura de transição vítrea é definida como o ponto médio da faixa de temperatura em que ocorre a primeira transição vítrea, e está relacionada à rigidez dos segmentos moleculares, ao grau de reticulação e à cinética de cristalização (SPERLING, 2006).

O PEAD e PP tem uma estrutura química similar, e a única diferença entre eles é que o PP possui uma metila ( $-CH_3$ ) ligada a um dos carbonos de seu monômero. Ambos os polímeros possuem estrutura linear, mas devido à presença da metila, o PP tem uma configuração helicoidal com ângulos de  $120^\circ$  entre os grupos metil. A presença da metila é

responsável pelas diferenças entre as propriedades do PEAD e PP, como a densidade, grau de cristalinidade, temperatura de fusão cristalina e de transição vítrea.

O PP tem densidade menor que o PEAD devido ao efeito estérico causado pelo grupo metil, que torna o empacotamento das macromoléculas menos eficaz no PP. A temperatura de fusão do PP está entre 165 e 175 °C e a de transição vítrea entre 4 e 12 °C. Para o PEAD, a temperatura de fusão é 135 °C e a de transição vítrea - 120 °C. O grau de cristalinidade varia entre 50 e 70% para o PP e até 95% para o PEAD. Deve-se destacar que, como o grau de cristalinidade pode ser determinado por varias técnicas experimentais, como difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia no infravermelho, é comum encontrar valores entre 50 e 70% para o PP e de 80 até 95% para o PEAD (MANO; MENDES, 1999). Essas divergencias entre os valores encontrados devem-se ao fato de que imperfeições na estrutura cristalina não são facilmente distinguíveis da fase amorfa e, conseqüentemente, afetam de maneira diferente as técnicas utilizadas (IUPAC, 2006).

As diferenças na geometria das crateras e na massa removida sugerem que o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e de transição vítrea são importantes no processo de ablação do PEAD e PP. Como mencionado anteriormente, a interação dos pulsos de laser de 1064 nm com o polímero resulta na absorção de fótons, que aumentam rapidamente a temperatura local. Assim, as moléculas do polímero adquirem energia térmica suficiente para a movimentação das cadeias e, conseqüentemente, a quebra das ligações químicas, resultando no processo de fotofragmentação. Em virtude de seu menor grau de cristalinidade e maior temperatura de transição vítrea, as ligações químicas do PP são quebradas mais facilmente do que as do PEAD. Em seguida, uma fração dos fragmentos removidos pela ablação são vaporizados e consumidos no plasma.

A formação de bordas mais pronunciadas ao redor das crateras de PP sugere que ocorre um maior efeito da temperatura de fusão no processo de ablação do PP comparado com o PEAD. Como a temperatura nas extremidades do plasma é relativamente menor, e o PP tem uma maior temperatura de fusão comparado com o PEAD, a formação de bordas pronunciadas nas crateras deve ter ocorrido porque a temperatura nas extremidades do plasma não foi suficiente para a completa vaporização do material.

## 6. CONCLUSÕES

A capacidade de se analisar embalagens plásticas por LIBS direta e rapidamente com pouco ou nenhum preparo das amostras foi comprovada com os resultados obtidos. A intensidade dos sinais de emissão obtidos para Cd, Cr e Pb nos experimentos realizados mostra que a técnica pode ser utilizada para a avaliação da contaminação, por esses analitos, de embalagens produzidas com PEAD e PP. A utilização de pulsos de laser de baixa energia não é recomendada devido à baixa intensidade de emissão dos analitos, como foi comprovado pelos experimentos.

Os estudos da fluência e do diâmetro de focalização permitiram avaliar o efeito desses parâmetros nas massas abradas e na intensidade dos sinais de emissão de Cr e Pb, e definir a condição mais adequada para a realização das medidas por LIBS nos polímeros escolhidos. Os resultados indicaram que o diâmetro de focalização de 610  $\mu\text{m}$  e fluências entre 50 e 85  $\text{J cm}^{-2}$  foram os mais indicados para a realização das medidas.

As curvas analíticas de calibração construídas com placas de PEAD e PP contendo diferentes teores de pigmentos a base de Cd, Cr e Pb apresentaram correlações apropriadas para a determinação quantitativa deste contaminantes. A análise das amostras de embalagens plásticas por LIBS permitiu a identificação de três amostras contaminadas. Dessas amostras, duas foram produzidas com PP, sendo que uma estava contaminada com os três analitos (Am45) e outra com Cr e Pb (Am44); uma terceira amostra, produzida com PEAD, estava contaminada com Cr e Pb (Am20). A comparação dos resultados aplicando-se o teste *t* de Student, ao nível de 95 % de confiança, indicou que as concentrações de Pb e Cr na amostra Am45 e de Pb na amostra Am44 não foram concordantes. As diferenças entre alguns dos resultados obtidos por LIBS e ICP OES indicam que o efeito de matriz é um fator importante a ser considerado para construir as curvas de calibração. Apesar dessas diferenças entre alguns dos resultados, é possível a utilização de LIBS para avaliar qualitativa e semi-quantitativamente a presença de contaminantes em embalagens plásticas e polímeros.

A perfilometria e a microscopia eletrônica de varredura mostraram-se ferramentas úteis para a caracterização das crateras, permitindo a avaliação da topografia das mesmas. Os resultados de perfilometria permitiram calcular e estimar as massas abradas nas placas de PEAD e PP em diferentes condições experimentais.

Os estudos relacionados à taxa de repetição e ao número de pulsos do laser permitiram a compreensão do efeito desses parâmetros no processo de ablação nos polímeros. Foram observadas pequenas bordas ao redor das crateras e altos coeficientes de variação das massas abladadas, operando-se o laser com taxa de repetição de 1 Hz para ambos os polímeros. Com 25 e 50 pulsos de laser observou-se uma melhora significativa na geometria das crateras e nos coeficientes de variação das massas abladadas. PEAD e PP mostraram diferenças significativas após 10 e 25 pulsos do laser com taxas de repetição de 5 e 10 Hz. Esses resultados indicaram que as principais propriedades que afetaram o processo de ablação nos polímeros foram o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Devido à diferença entre essas propriedades nos polímeros, os efeitos térmicos foram mais pronunciados no PP e, conseqüentemente, bordas mais acentuadas ao redor das crateras foram observadas. O maior grau de cristalinidade e menor  $T_m$  e  $T_g$  do PEAD são as possíveis razões para a não formação de bordas nas placas de PEAD quando 25 e 50 pulsos com 10 Hz foram aplicados.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM – ABRE. **Apresentação dos dados do setor referente a 2010**. São Paulo: ABRE 2011.

ADAMSON, M. D.; REHSE, S. J. Detection of trace Al in model biological tissue with laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Optics**, Easton, v. 46, n. 23, p. 5844-5852, 2007.

AGUILERA, J. A.; ARAGON, C.; PENALBA, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 127, p. 309-314, 1998.

ALBERGHINA, M. F. et al. Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 66, n. 2, p. 129-137, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução RDC nº 52. **Diário Oficial da União – Seção 1**, Brasília, n. 224, p. 79-78, 2010.

ANZANO, J. M. et al. Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. **Polymer Engineering and Science**, Easton, v. 40, n. 11, p. 2423-2429, 2000

ANZANO, J. et al. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). **Polymer Testing**, Amsterdam, v. 25, n. 5, p. 623-627, 2006

ANZANO, J. et al. Classification of polymers by determining of C-1 : C-2 : CN : H : N : O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). **Polymer Testing**, Amsterdam, v. 27, n. 6, p. 705-710, 2008.

ANZANO, J. et al. Plastic Identification and Comparison by Multivariate Techniques with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 121, n. 5, p. 2710-2716, 2011.

BAUDELET, M. et al. Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 62, n. 12, p. 1329-1334, 2007.

BOUERI, M. et al. Identification of Polymer Materials Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Artificial Neural Networks. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 65, n. 3, p. 307-314, 2011

BOWER, D. I. **An Introduction to Polymer Physics**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 444 p.

BRECH, F.; CROSS, L. Optical microemission stimulated by a Ruby laser. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 16, n. 2, p. 1, 1962.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A Espectrometria Atômica e a Determinação Elementar em Material Polimérico. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.

CAHOON, E. M.; ALMIRALL, J. R. Wavelength dependence on the forensic analysis of glass by nanosecond 266 nm and 1064 nm laser induced breakdown spectroscopy. **Applied Optics**, Easton, v. 49, n. 13, p. C49-C57, 2010.

CALVO, F. B. et al. Variation in the Distribution of Trace Elements in Renal Cell Carcinoma. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 130, n. 2, p. 107-113, 2009.

CANEVE, L. et al. Laser ablation of copper based alloys by single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, New York, v. 85, n. 2, p. 151-157, 2006.

COMUNIDADE EUROPEIA - CE. **Directiva 94/62/CE do Parlamento Europeu de 20 de Dezembro de 1994 relativa a embalagens e resíduos de embalagens**. Bruxelas: Parlamento Europeu, 1994. 18 p.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics Fundamentals, Properties, and Testing**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 280 p.

CREMERS, D. A. The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 41, n. 4, p. 572-578, 1987.

CREMERS, D. A.; CHINNI, R. C. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy-Capabilities and Limitations. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 44, n. 6, p. 457-506, 2009.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 55, n. 8, p. 1252-1256, 1983.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J.. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. 1. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006. 283 p.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J.; LOREE, T. R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 38, n. 5, p. 721-729, 1984.

CARVALHO, G. G. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and micronutrients in pharmaceutical tablets. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 25, n. 6, p. 803-809, 2010.

DELL'AGLIO, M. et al. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Environmental Monitoring**, London, v. 13, n. 5, p. 1422-1426, 2011.

DIAZ, D.; HAHN, D. W.; MOLINA, A. Identificación de polímeros mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser (LIBS). **Dyna-Colombia**, Medellín, v. 76, n. 160, p. 217-228, 2009.

ELHASSAN, A. et al. Nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic analysis of bronze alloys. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 63, n. 4, p. 504-511, 2008.

ERNST, T.; POPP, R.; VAN ELDIK, R. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. **Talanta**, London, v. 53, n. 2, p. 347-357, 2000.

FANTONI, R. et al. Methodologies for laboratory Laser Induced Breakdown Spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis-A review. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 63, n. 10, p. 1097-1108, 2008.

FINK, H.; PANNE, U.; NIESSNER, R. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 74, n. 17, p. 4334-4342, Sep 1 2002.

FORTES, F. J.; LASERNA, J. J. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 65, n. 12, p. 975-990, 2010.

GARCIA-AYUSO, L. E. et al. Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 457, n. 2, p. 247-256, 2002.

GAUDIUSO, R. et al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. **Sensors**, Basel, v. 10, n. 8, p. 7434-7468, 2010.

GIAKOUMAKI, A.; MELESSANAKI, K.; ANGLOS, D. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 387, n. 3, p. 749-760, 2007.

GODOI, Q. **Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos**. 2010. 164 p. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GODOI, Q. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 66, n. 2, p. 138-143, 2011.

GODOI, Q. et al. Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 6, p. 573-581, 2009

GONDAL, M. A.; SIDDIQUI, M. N. Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. **Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, London, v. 42, n. 13, p. 1989-1997, 2007.

GORNUSHKIN, I. B. et al. Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified theoretical approach. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 56, n. 9, p. 1769-1785, 2001.

GOTTFRIED, J. L. et al. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 23, n. 2, p. 205-216, 2008.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. D. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 66, n. 3-4, p. 193-241, 2011.

GREGOIRE, S. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 400, n. 10, p. 3331-3340, 2011.

HAHN, C.; LIPPERT, T.; WOKAUN, A. Comparison of the ablation behavior of polymer films in the IR and UV with nanosecond and picosecond pulses. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 103, n. 8, p. 1287-1294, 1999.

HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part i: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 64, n. 12, p. 335A-366A, 2010.

HAKKANEN, H. et al. Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 56, n. 6, p. 737-742, 2001.

HAKKANEN, H. J.; KORPPI-TOMMOLA, J. E. I. Laser-induced plasma emission spectrometric study of pigments and binders in paper coatings: Matrix effects. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 70, n. 22, p. 4724-4729, 1998.

HEMMERLIN, M.; MERMET, J. M. Effect of the chemical form of the additives in poly(vinyl chloride) and poly(ethylene) materials on laser ablation efficiency using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 52, n. 11, p. 1687-1694, 1997.

HEMMERLIN, M. et al. Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 52, n. 4, p. 421-430, 1997.

HOGEWONING, S. J.; BODE, P. Sampling studies of plastics and its recycling process using normal and large sample INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 244, n. 3, p. 531-535, 2000.

HOU, X. D.; HE, Y. H.; JONES, B. T. Recent advances in portable X-ray fluorescence spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 39, n. 1, p. 1-25, 2004.

INAKOLLU, P. et al. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 1, p. 99-104, 2009.

ISMAEL, A. et al. In Situ Semi-Quantitative Analysis of Polluted Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 65, n. 5, p. 467-473, 2011.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology**. Research Triangle Park, 2006.

KOCH, J.; GUENTHER, D. Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 65, n. 5, p. 155A-162A, 2011.

KURFÜRST, U. **Solid Sample Analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 423 p.

LASHERAS, R. J.; BELLO-GALVEZ, C.; ANZANO, J. Identification of polymers by libs using methods of correlation and normalized coordinates. **Polymer Testing**, Amsterdam, v. 29, n. 8, p. 1057-1064, 2010.

LI, P. C.; JIANG, S. J. Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 385, n. 6, p. 1092-1097, 2006.

LIU, Z. Q.; FENG, Y.; YI, X. S. Coupling effects of the number of pulses, pulse repetition rate and fluence during laser PMMA ablation. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 165, n. 4, p. 303-308, 2000.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 192 p.

MARCZAK, J. et al. Characterization of Laser Cleaning of Artworks. **Sensors**, Basel, v. 8, n. 10, p. 6507-6548, 2008.

MARTIN, M. Z. et al. Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, n. 7-8, p. 1179-1185, 2005

MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 620 p.

MULTARI, R. A. et al. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 50, n. 12, p. 1483-1499, 1996.

NAKANO, K.; NAKAMURA, T. Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 32, n. 6, p. 452-457, 2003.

NICOLAS, G.; MATEO, M. P.; PINON, V. 3D chemical maps of non-flat surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 22, p. 1244-1249, 2007.

NOMURA, C. S.; DA SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 104-113, 2008.

NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. **Análise direta de sólidos e suspensões, in Métodos de Preparo de Amostras**. 1. ed. revisada. Piracicaba: Luiz de Queiróz, 2010. 340 p.

NOMURA, D. H. et al. Characterization of inorganic components in plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 244, n. 1, p. 61-65, 2000.

NUNES, L. C. et al. Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 25, n. 9, p. 1453-1460, 2010.

NUNES, L. C. et al. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach for analysis of plant materials by laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 6, p. 565-572, 2009

OSTICOLI, I.; WOLF, M.; ANGLOS, D. An Optimization of Parameters for Application of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Microprobe for the Analysis of Works of Art. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 62, n. 11, p. 1242-1249, 2008.

PASQUINI, C. et al. Laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 463-512, 2007.

PERRING, L. et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 370, n. 1, p. 76-81, 2001.

PHAM, D. et al. Effects of polymer properties on laser ablation behaviour. **Smart Materials and Structures**, Bristol Woodbury, v. 11, n. 5, p. 668-674, 2002

POPOV, A. M.; COLAO, F.; FANTONI, R. Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 25, n. 6, p. 837-848, 2010.

RABELLO, M. S. **Aditivacão de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2000. 242 p.

RADZIEMSKI, L. J. From LASER to LIBS, the path of technology development. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 57, n. 7, p. 1109-1113, 2002.

RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A.; LOREE, T. R. Detection of beryllium by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 38, n. 1-2, p. 349-355, 1983.

RADZIEMSKI, L. J. et al. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 55, n. 8, p. 1246-1252, 1983.

RAI, S.; RAI, A. K.; THAKUR, S. N. Identification of nitro-compounds with LIBS. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, New York, v. 91, n. 3-4, p. 645-650, 2008.

RESANO, M. et al. Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 15, n. 10, p. 1383-1388, 2000a.

RESANO, M.; BRICENO, J.; BELARRA, M. A. Direct determination of Hg in polymers by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry A comparison of the performance of line source and continuum source instrumentation. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 6, p. 520-529, 2009.

RESANO, M.; GARCIA-RUIZ, E.; VANHAECKE, F. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, n. 11, p. 1472-1481, 2005.

RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry-a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 23, n. 11, p. 1450-1475, 2008.

RESANO, M. et al. Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 15, n. 4, p. 389-395, 2000b.

RUNGE, E. F.; MINCK, R. W.; BRYAN, F. R. Spectrochemical analysis using aq pulsed laser source. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 20, n. 4, p. 733-736, 1964.

RUSSO, R. E. et al. Laser ablation in analytical chemistry - a review. **Talanta**, London, v. 57, n. 3, p. 425-451, 2002.

RUSSO, R. E.; MAO, X. L.; MAO, S. S. The physics of laser ablation in microchemical analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 74, n. 3, p. 70A-77A, 2002.

SALLE, B.; MAUCHIEN, P.; MAURICE, S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 62, p. 739-768, 2007.

SANTOS JUNIOR, D. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for cadmium determination in soils. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 10, p. 1073-1078, 2009.

SANTOS JUNIOR, D. et al. Evaluation of Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Animal Tissues. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 62, n. 10, p. 1137-1143, 2008.

SATTMANN, R. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 52, n. 3, p. 456-461, 1998.

SIDDIQUI, M. N.; GONDAL, M. A.; REDHWI, H. H. Identification of different type of polymers in plastics waste. **Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, London, v. 43, n. 11, p. 1303-1310, 2008.

SIMMROSS, U. et al. Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 358, n. 4, p. 541-545, 1997.

SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51734-0. 429 p.

SIRVEN, J.-B.; MAUCHIEN, P.; SALLE, B. Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 63, n. 10, p. 1077-1084, 2008.

SONG, K.; LEE, Y. I.; SNEDDON, J. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 37, n. 1, p. 89-117, 2002.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.

STAVROPOULOS, P. et al. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 59, n. 12, p. 1885-1892, 2004.

STEHRER, T. et al. LA-ICP-MS analysis of waste polymer materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 398, n. 1, p. 415-424, 2010.

TASCHUK, M. T.; TSUI, Y. Y.; FEDOSEJEVS, R. Detection and mapping of latent fingerprints by laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 60, n. 11, p. 1322-1327, 2006.

TOGNONI, E. et al. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 57, n. 7, p. 1115-1130, 2002.

TOLG, G.; TSCHOPEL, P. **Systematic errors in trace analysis**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1994. 608 p.

TREVIZAN, L. C. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 64, n. 5, p. 369-377, 2009.

TRÄGER, F. **Springer Handbook of Lasers and Optics**. 1. ed. New York: Springer, 2007.

TSUJI, K. et al. X-ray Spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 82, n. 12, p. 4950-4987, 2010.

VADILLO, J. M.; LASERNA, J. J. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 59, n. 2, p. 147-161, 2004.

VADILLO, J. M. et al. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure. **Surface and Interface Analysis**, New York, v. 27, n. 11, p. 1009-1015, 1999.

VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L. Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry - A critical review of the development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 41, n. 4, p. 377-400, 2006.

VANHAECKE, F. et al. Multielement analysis of polyethylene using solid sampling electrothermal vaporization ICP mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 72, n. 18, p. 4310-4316, 2000.

VOLLKOPF, U.; LEHMANN, R.; WEBER, D. Determination of cadmium, copper, manganese and rubidium in plastic materials by graphite-furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 2, n. 5, p. 455-458, 1987.

WACHTER, J. R.; CREMERS, D. A. Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 41, n. 6, p. 1042-1048, 1987.

WEST, M. et al. Atomic spectrometry update. X-Ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 24, n. 10, p. 1289-1326, 2009.

WINEFORDNER, J. D. et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 19, n. 9, p. 1061-1083, 2004.

WOLF, R. E.; THOMAS, C.; BOHLKE, A. Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 127, p. 299-303, 1998.

YANG, N. F. et al. Multivariate Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Spectra of Soil Samples. **Soil Science**, New Brunswick, v. 175, n. 9, p. 447-452, 2010.