UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

MATEUS EUGENIO BOSCARO

Determinação de elementos químicos em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos

> Piracicaba 2014

MATEUS EUGENIO BOSCARO

Determinação de elementos químicos em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes

Piracicaba 2014 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

Boscaro, Mateus Eugenio

Determinação de elementos químicos em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos / Mateus Eugenio Boscaro; orientadora Elisabete A. De Nadai Fernandes. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.

75 f.: il.

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

1. Espectroscopia 2. Impactos ambientais 3. Polímeros (Materiais) 4. Química nuclear 5 Resíduos sólidos I. Título

CDU 543.5 : (678.7-026.85)

À minha família, por ter me dado a primeira e mais importante formação. À Mariana, meu grande amor.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo – USP

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA

Ao Laboratório de Radioisótopos - LRi

À Professora Elisabete A. De Nadai Fernandes, pela orientação, amizade e oportunidades oferecidas

Ao Dr. Márcio Arruda Bacchi, pelas discussões, ideias e ensinamentos

Ao Prof. Dr. Gabriel Adrián Sarriés, pelas sugestões e colaboração

À Professora Sandra Mara Martins Franchetti, pela amizade e colaboração com este trabalho

A todos os amigos do LRi – Luís Gustavo, Simone, Cláudio, Silvana, Adriana, Maria Isabel, Lilian, Camila, Isabel, Natália, Jéssica, Nathalia, Cahue, Gabriela, Felipe, André, entre outros, pela ajuda e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da Bolsa de mestrado.

A todos os meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo.

Se o conhecimento pode criar problemas, não é por meio da ignorância que vamos solucioná-los.

Isaac Asimov

RESUMO

BOSCARO, M. E. Determinação de elementos químicos em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

Preocupações com o acúmulo de lixo plástico e seu consequente impacto ambiental levaram os cientistas e a indústria química, nas últimas décadas, a uma busca por plásticos biodegradáveis e plásticos produzidos com matérias-primas de fontes renováveis. Entre eles, encontram-se o poli(ácido lático), o poli(ɛ-caprolactona), os poli(hidroxialcanoatos), os polímeros de amido e os polímeros sintéticos que recebem aditivos que facilitam a degradação, conhecidos como oxi-biodegradáveis. Em decorrência dos processos de produção e uso de aditivos e corantes, os plásticos podem conter constituintes que não fazem parte das moléculas do polímero. Por esta razão, o objetivo do trabalho foi determinar os elementos químicos presentes em amostras de polímeros biodegradáveis, sacolas oxibiodegradáveis e sacolas de amido distribuídas em supermercados, empregando-se análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). A identificação dos polímeros das sacolas de supermercado foi realizada por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados das análises químicas dos polímeros não processados evidenciaram baixas concentrações dos elementos químicos. Já os plásticos das sacolas apresentaram altas concentrações de cálcio, sódio, zinco e titânio, provenientes do uso de cargas minerais, corantes e outros aditivos. Em algumas amostras, as concentrações de zinco, cobalto, cromo, molibdênio e chumbo excederam os limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 15448-2:2008 para polímeros biodegradáveis. As análises também indicaram que os aditivos próoxidantes utilizados nas sacolas oxi-biodegradáveis são baseados em compostos químicos que contêm ferro. Os resultados obtidos comprovam que os plásticos biodegradáveis podem ser utilizados de forma segura em embalagens e outras aplicações, desde que se evitem os aditivos contendo elementos químicos tóxicos e outras substâncias perigosas.

Palavras-chave: INAA. Oxi-biodegradáveis. Polímeros. FTIR. XRF.

ABSTRACT

BOSCARO, M. E. Determination of chemical elements in natural and synthetic biodegradable plastics. 2014. 75 p. Dissertation (Master of Science) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

Concerns about the accumulation of plastic waste and its consequent environmental impact have led scientists and chemical industry, in recent decades, to search for biodegradable plastics and plastics made with renewable raw materials. Among them are included poly (lactic acid), polycaprolactone, polyhydroxyalkanoates, starch polymers and synthetic polymers having additives which facilitate degradation, known as oxo-biodegradable. Due to production processes and use of additives and dyes, plastics may contain small amounts of chemical elements that are not part of the polymer molecules. For this reason, the objective of this study was to determine chemical elements in samples of biodegradable polymers, oxy-biodegradable and starch bags distributed in supermarkets by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The polymers of plastic bags were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results of chemical analysis of unprocessed polymers have shown low concentrations of chemical elements. On the other hand, plastic bags have high concentrations of calcium, sodium, zinc and titanium, from the use of mineral fillers, dyes and other additives. In some bag samples, the concentration of zinc, cobalt, chromium, molybdenum and lead exceeded the limits established by the ABNT NBR 15448-2:2008 for biodegradable polymers. The analysis also indicated that the pro-oxidant additives used in the oxy-biodegradable bags are based on chemical compounds that contain iron. These results demonstrate that biodegradable plastics can be safely used in packaging and other applications, provided additives containing toxic chemical elements and other hazardous substances are avoided.

Keywords: INAA. Oxo-biodegradable. FTIR. XRF.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	. 10
2.	REVISÃO DA LITERATURA	. 12
2.1.	Polímeros	. 12
2.2.	Plásticos	. 15
2.3.	Aditivos	. 16
2.4.	Plásticos biodegradáveis	. 18
2.5.	Plásticos biodegradáveis naturais	. 19
2.5.	1. Polihidroxialcanoatos	. 20
2.5.	2. Polímeros de amido	. 22
2.5.	3. Poli (ácido lático)	. 23
2.6.	Plásticos biodegradáveis sintéticos	. 24
2.6.	1. Oxi-biodegradáveis	. 24
2.6.	2. Poli (ε-caprolactona)	. 25
2.7.	Elementos químicos em plásticos	. 26
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	. 30
3.1.	Amostragem	. 30
3.2.	Preparo das amostras	. 32
3.3.	Análise por ativação neutrônica	. 33
3.3.	1. Princípios da técnica	. 33
3.3.	2. Ativação com nêutrons	. 36
3.3.	3 Medição da radiação por espectrometria gama de alta resolução	. 37
3.4.	Fluorescência de raios X	. 38
3.4.	1. Princípios da técnica	. 38
3.4.	2. Análise de sacolas plásticas oxi-biodegradáveis	. 39
3.4.	3. Quantificação dos elementos químicos	. 40
3.5.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	. 41
3.5.	1. Princípio do método	. 41
3.5.	2. Identificação dos plásticos utilizados em sacolas plásticas	. 42
3.5.	2. Análises estatísticas	. 42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	. 43
4.1.	Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	. 43
4.1.	1. Identificação dos plásticos	. 43
4.1.	2. Oxidação e cargas minerais	. 46

4.2. Análise por ativação neutrônica	. 48
4.2.1. Avaliação da qualidade analítica com materiais de referência certificados	. 48
4.2.2. Análise das amostras de plásticos	. 51
4.2.2.1. Sacolas plásticas	. 51
4.2.2.2. Plásticos não processados	. 60
4.3. Análise por fluorescência de raios X	. 63
4.3.1. Análise dos padrões e curva de sensibilidade	. 63
4.3.2. Avaliação da qualidade analítica com material de referência certificado	. 65
4.3.3. Análise das amostras de plásticos oxi-biodegradáveis	. 66
4.3.4. Comparação das técnicas NAA e XRF	. 68
5. CONCLUSÕES	. 69
REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO

Entre os materiais mais versáteis, duráveis e baratos produzidos atualmente, encontram-se diversos tipos de polímeros sintéticos como, por exemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS). Estes materiais tão comuns no cotidiano são, no entanto, a causa de grandes preocupações ambientais. Isto se deve ao enorme descarte e à grande resistência desses materiais à degradação natural, o que leva ao acúmulo excessivo de plásticos sintéticos em solos, aterros, rios e oceanos (LUCAS et al., 2008).

Como uma das formas de amenizar o acúmulo e os impactos do lixo plástico no ambiente, nos últimos trinta anos, foi desenvolvida uma série de polímeros mais suscetíveis à degradação natural: os polímeros biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Estes polímeros são degradados quando suas cadeias passam por transformações químicas resultantes de sua interação com fatores ambientais como luz, calor, umidade e presença de microrganismos (AMASS et al., 1998).

Os polímeros biodegradáveis, devido às suas propriedades físico-químicas, sofrem com mais facilidade a ação de microrganismos, sob determinadas condições, o que resulta na perda de integridade física e massa molar do material (KRZAN et al., 2006). O resultado final esperado do processo de biodegradação desses polímeros é a transformação das cadeias, num período não muito longo, em dióxido de carbono, metano, água e biomassa (ROSA et al., 2004).

Os polímeros biodegradáveis são boas alternativas para que os plásticos continuem sendo utilizados pela indústria e pelo comércio, mas de forma ambientalmente menos impactante, não contribuindo com o acúmulo de resíduos sólidos gerados pelo seu descarte. Além disso, os polímeros biodegradáveis podem, em grande parte, ser produzidos com recursos naturais e renováveis.

No entanto, cabe enfatizar que todos os polímeros são quimicamente processados durante sua produção ou extração e recebem aditivos que modificam suas propriedades. Além disso, grande parte dos plásticos industriais e disponíveis no mercado recebe corantes, plastificantes, retardantes de chamas e outros aditivos. Logo, os plásticos contêm outras substâncias ou elementos, que não apenas seus próprios polímeros formadores. Devido à forma de produção e aos aditivos

utilizados, podem conter As, Br, Cd, Co, Cr, Fe, Pb, Sb, Sc, Se e Zn, entre outros elementos químicos (WAHEED et al., 2011).

Assim, é de grande interesse determinar os elementos químicos de plásticos biodegradáveis. É importante que estes plásticos estejam livres ou contenham níveis permitidos pela legislação de elementos químicos tóxicos, especialmente para que sejam utilizados como embalagens de alimentos ou na agricultura. Além disso, o descarte de plásticos biodegradáveis com níveis elevados desses elementos tóxicos, seja ele feito corretamente, em aterros sanitários, usinas de compostagem ou usinas de reciclagem, ou, de forma incorreta, em lixões ou ambientes naturais, pode se tornar uma fonte de contaminantes para o solo e a água.

Por esta razão, normas internacionais como a ASTM D6400, dos Estados Unidos, e a EN13432, vigente na Europa, que definem os padrões para avaliar plásticos biodegradáveis e compostáveis, já possuem especificações quanto aos limites aceitáveis de concentração de determinados elementos químicos nesses materiais. No Brasil, a norma específica para plásticos compostáveis ou biodegradáveis e que estipula limites para elementos tóxicos é a ABNT NBR 15448-2:2008 – Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio. Contudo, outros regulamentos também legislam no tocante a polímeros e plásticos. Por exemplo, a Resolução RDC n° 52 de 26 de novembro de 2010, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece limites máximos de metais e metaloides presentes em corantes utilizados em materiais plásticos que entram em contato com alimentos, além de limites de migração específica de determinados elementos equímicos de embalagens plásticas coloridas para alimentos.

Normas e leis como estas visam garantir menores impactos ambientais e riscos para a saúde humana decorrentes do uso e descarte de plásticos. Logo, a determinação de elementos químicos nesses materiais, além do cumprimento e aprimoramento de leis e normas, deve fazer parte do desenvolvimento e popularização dos plásticos biodegradáveis no Brasil.

Neste contexto, este trabalho teve como **objetivo** principal investigar os constituintes inorgânicos presentes em plásticos biodegradáveis naturais e sintéticos utilizados no Brasil, levantar informações inovadoras a respeito da segurança e aplicabilidade dos polímeros biodegradáveis e contribuir para a continuidade dos estudos realizados com esses novos materiais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Polímeros

Uma das características mais fascinantes da natureza é a capacidade que ela tem de gerar complexidade a partir da simplicidade (PERUZZO; CANTO, 2002). Um grande exemplo desta capacidade é a existência de polímeros, complexas e longas macromoléculas formadas pela união de incontáveis moléculas mais simples.

Essas longas moléculas são formadas por estruturas chamadas *unidades repetitivas*, isto é, moléculas simples que se ligam por covalência e se repetem sucessivamente para constituir a cadeia do polímero (ATKINS; JONES, 2009). As unidades repetitivas também são conhecidas como monômeros. *Meros* é uma palavra grega que significa *parte*, portanto, monômero significa "uma parte" e polímero significa "muitas partes" (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Diferentes polímeros são constituídos por diferentes monômeros. Por exemplo, o mais simples dos polímeros, o polietileno, é formado pela repetição do monômero etileno, como visto na Figura 1.



Figura 1 – Trecho da cadeia de polietileno. Em destaque a unidade repetitiva

Uma representação da unidade repetitiva do polietileno é mostrada na Figura 2, onde o monômero etileno se encontra entre parênteses, e o *n* subscrito indica o número de vezes que ele se repete (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).



Figura 2 – Fórmula estrutural do polietileno

Polímeros diferentes do polietileno são constituídos de unidades repetitivas diferentes, como é o caso do policloreto de vinila (PVC) e do polimetilmetacrilato (PMMA), ambos muito comuns no cotidiano, representados na Figura 3.



Figura 3 – a) Policloreto de vinila (PVC); b) Polimetilmetacrilato (PMMA)

Além da fórmula molecular e estrututural, há também grandes diferenças entre os polímeros quanto a origem, propriedades físico-químicas e aplicações.

Polímeros produzidos naturalmente por plantas e animais têm sido empregados já por muitos séculos pelos humanos. Eles incluem proteínas, amidos e celulose que constituem materiais como madeira, borracha natural, lã, algodão, entre outros utilizados cotidianamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Da modificação destes polímeros naturais surgiram outros materiais como papel, borracha vulcanizada e fibras têxteis. Mais recentes, no entanto, são as descobertas que permitiram a síntese de numerosos novos polímeros a partir de pequenas moléculas orgânicas. Somente em 1907, surgiu o primeiro polímero essencialmente sintético: a resina fenol-formaldeído, conhecida popularmente como resina fenólica ou simplesmente como Bakelite, criada e patenteada por Lord Baekeland (HAGE JUNIOR, 1998).



Figura 4 – Monômero de fenol-formaldeído ou Bakelite

Apesar do grande uso de polímeros naturais e da criação do polímero sintético Bakelite no início do século XX, ainda pouco se sabia sobre a estrutura química dos polímeros. Somente na década de 1920, Hermann Staudinger, prêmio Nobel de Química de 1953, pôde evidenciar experimentalmente as características moleculares das substâncias poliméricas. Em 1929, Staudinger publicou detalhes importantes sobre a polimerização de poliestireno (HAGE JUNIOR, 1998). Nos anos seguintes, surgiram ainda muitos outros processos de síntese e novos polímeros. São identificadas e sintetizadas as primeiras poliamidas a partir de 1938, o polietileno em 1939, os poliuretanos em 1940, o politetrafluoretileno em 1941 e os silicones em 1943 (CORDEBELLO, 2003). De fato, após a segunda metade do século XX, a ciência dos materiais passou por uma verdadeira revolução com os novos polímeros sintéticos. Estes novos polímeros podiam ser produzidos com rapidez e baixo custo, e suas propriedades serem modificadas a ponto de se tornarem superiores aos seus concorrentes de origem natural, como madeira e metais (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Assim como nos metais e cerâmicas, as boas propriedades mecânicas e químicas dos polímeros estão relacionadas de forma intrínseca com estruturas químicas e composição do material. Grande parte dos materiais poliméricos aditivados, por apresentarem boas propriedades, está presente em aplicações de uso geral como brinquedos, peças de carros e embalagens, passando a ser classificados como *plásticos*.

2.2. Plásticos

De forma genérica, plástico é definido como qualquer substância que pode ser moldada através da ação do calor e da pressão (CORDEBELLO, 2003). No contexto da ciência dos polímeros, plásticos são os materiais poliméricos de uso geral, que podem ser moldados em diferentes formas quando amolecidos pelo calor e que podem ser rígidos ou ligeiramente elásticos quando esfriados. São considerados plásticos o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC), o poliestireno (PS), as resinas epóxi, os poliésteres, entre outros (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Devido à grande variedade de plásticos existentes, foi criado em 1988 pela Society of Plastics Industry Inc., dos Estados Unidos, um sistema de códigos de identificação dos plásticos mais comuns. O sistema identifica os plásticos por meio de um número de 1 a 7 dentro de um triângulo de três setas e por uma abreviatura. O objetivo é indicar o tipo particular de plástico do qual um produto é feito e facilitar a posterior recuperação dos plásticos descartados com o resíduo sólido urbano, uma vez que os códigos auxiliam sua separação e posterior reciclagem (COLTRO et al., 2008). A Figura 5 apresenta o código de identificação dos plásticos.



- 1 Polietileno Tereftalato
- 2 Polietileno de Alta Densidade
- 3 Policloreto de Vinila
- 4 Polietileno de Baixa Densidade
- 5 Polipropileno
- 6 Poliestireno
- 7 Outros

Figura 5 – Código de identificação de plásticos

Os plásticos apresentam uma grande diversidade de propriedades mecânicas, físicas e químicas. Podem ser resistentes ou quebradiços, rígidos ou flexíveis, opacos ou transparentes, hidrofílicos ou hidrofóbicos. Podem também ser classificados como termorrígidos ou termoplásticos, isto é, tornam-se infusíveis após a solidificação, no caso dos termorrígidos, ou podem ser fundidos, moldados e solidificados repetidas vezes, no caso dos termoplásticos. Estas propriedades dos plásticos estão diretamente relacionadas com massa molecular, grau de cristalinidade, estrutura molecular (linearidade, ramificações, taticidade, etc) e polaridade das moléculas que compõem o polímero (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Por estarem diretamente relacionadas com a estrutura molecular do polímero, as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos plásticos são consideradas intrínsecas, isto é, características de cada plástico. Muitas vezes, no entanto, é necessário modificar ou dar novas propriedades aos plásticos para que eles possam se tornar mais adequados a determinado fim. Isto é possível pela alteração da estrutura molecular fundamental do polímero, por exemplo, por meio de radiação ultravioleta. Além disso, as propriedades dos plásticos podem ser modificadas pela adição intencional de substâncias conhecidas como *aditivos*.

2.3. Aditivos

Os aditivos não fazem parte das cadeias do polímero, mas podem modificar ou dar novas propriedades mecânicas, físicas e químicas aos plásticos. A seguir, são apresentados alguns dos principais aditivos utilizados em plásticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

As **cargas** são frequentemente adicionadas aos polímeros para melhorar sua resistência a abrasão, resistência mecânica, estabilidade térmica, entre outras propriedades. Os materiais utilizados como cargas incluem serragem de madeira, pó de sílica e areia, vidro, argila, talco, calcário e, até mesmo, alguns polímeros sintéticos. Como é possível observar, as cargas também são materiais de baixo custo que podem substituir algum volume do polímero mais caro, reduzindo o custo do produto final.

A flexibilidade, ductilidade e tenacidade de um plástico podem ser melhoradas com o auxílio de aditivos conhecidos como **plastificantes**. Sua presença também

produz reduções na dureza e rigidez. Plastificantes são, geralmente, líquidos com baixos pesos moleculares. As pequenas moléculas de plastificante se interpõem entre as grandes cadeias de polímeros, aumentando efetivamente a distância entre cadeias, reduzindo assim as forças intermoleculares entre elas. Os plastificantes são comumente utilizados em polímeros intrinsecamente quebradiços à temperatura ambiente, tais como o policloreto de vinila (PVC). O plastificante diminui a temperatura de transição vítrea do plástico, de modo que, em condições ambientais, este pode ser utilizado em aplicações que exigem certo grau de maleabilidade e ductilidade. Estas aplicações incluem alguns filmes finos, tubos e capas de chuva, por exemplo.

Certos materiais poliméricos, sob condições ambientais normais, estão sujeitos a deterioração, geralmente em termos de integridade mecânica e mudanças na coloração. Aditivos que neutralizam processos de deterioração são chamados **estabilizantes**. Uma forma comum de degradação resulta da exposição à luz, em especial luz ultravioleta. A radiação ultravioleta interage com alguns tipos de polímero e provoca a quebra de algumas das ligações covalentes ao longo das moléculas, o que resulta em cisão ou reticulação de cadeias. Outro tipo importante de degradação é a oxidação. Quando a radiação UV quebra partes da cadeia carbônica, átomos de oxigênio podem se ligar ao polímero. O estabilizante age para impedir estas formas de degradação, refletindo a radiação UV ou impedindo a formação de grupos oxigenados no polímero.

Corantes e pigmentos conferem cores a um polímero. Podem ser adicionados durante o processo de produção e dar origem a plásticos de coloração opaca ou translúcida, ou podem ser usados em impressões na superfície do plástico. Os corantes e pigmentos têm origem orgânica ou inorgânica. Os corantes de origem inorgânica são, geralmente, sais ou óxidos metálicos e contêm elementos como chumbo, cromo, ferro, molibdênio, titânio, entre outros.

Muitos polímeros são inflamáveis em sua forma pura, exceto aqueles que contêm halogênios em sua composição, como o policloreto de vinila (PVC) e o politetrafluoretileno (PTFE ou teflon, como é mais conhecido). Os polímeros tornamse menos inflamáveis quando recebem aditivos conhecidos como **retardantes de chamas**. Os aditivos retardantes de chamas funcionam impedindo as reações de combustão ou gerando reações que produzem menos calor. Os retardantes de chamas utilizados em plásticos incluem, principalmente, compostos de bromo e antimônio.

2.4. Plásticos biodegradáveis

Apesar das boas propriedades e das inúmeras aplicações possíveis dos plásticos, estes materiais têm sido apontados, em anos recentes, como os causadores de grandes problemas ambientais. Os plásticos sintéticos convencionais, derivados do petróleo, são bastante resistentes à degradação natural quando descartados no meio ambiente, muitos deles exigem mais de 100 anos para degradarem completamente. Esta resistência à degradação leva a um acúmulo cada vez maior desses materiais em depósitos de lixo e ambientes naturais. Com o objetivo de reduzir o impacto causado por tantos resíduos plásticos, algumas estratégias têm sido empregadas ultimamente como a incineração, a reciclagem e a disposição em aterros sanitários, cada uma delas com suas vantagens e desvantagens. Recentemente, outra estratégia também utilizada no controle dos resíduos plásticos é a biodegradação (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Biodegradação pode ser definida como o processo de modificação física ou química promovida pela ação de microrganismos sob condições adequadas de temperatura, umidade, luz, oxigênio e nutrientes (AMASS et al., 1998). A biodegradação de um plástico ocorre quando microrganismos aderem e colonizam sua superfície, formando biofilmes e excretando enzimas, as quais alteram a estrutura e a morfologia do plástico (FLEMMING, 1998). Também é característica da biodegradação de plásticos a perda de integridade mecânica do material e a diminuição de massa molar (KRZAN et al., 2006).

A razão da resistência dos plásticos convencionais à degradação deve-se a fatores como hidrofobicidade e elevada massa molecular dos polímeros que os compõem. Estes fatores dificultam a colonização por microrganismos e a ação enzimática na superfície do polímero (LEE et al., 1998; ROSA, 2004).

Mesmo que a biodegradação possa ser facilitada por irradiação UV, calor e estresse mecânico, características como a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia polimérica, elementos eletronegativos e regiões polares, maior hidrofilicidade e flexibilidade conformacional contribuem diretamente para a biodegradação de um polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Plásticos que

possuem essas características são chamados *plásticos biodegradáveis*. Plásticos biodegradáveis podem ser definidos como plásticos que sofrem degradação pela ação de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, gerando produtos como dióxido de carbono, metano, água e biomassa (ROSA, 2004).

Apesar das vantagens ambientais relacionadas com o uso de plásticos biodegradáveis, tais materiais têm uma participação mínima nos mercados nacional e internacional. Isto se deve ao alto custo desses plásticos e por suas aplicações serem ainda limitadas, se comparados aos plásticos convencionais. Mesmo assim, há expectativas de que o uso de plásticos biodegradáveis se torne mais expressivo no futuro próximo, uma vez que tem crescido o número de pesquisas envolvendo produção e aplicações cotidianas e tecnológicas desses materiais (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Desde a década de 1980, uma série de plásticos biodegradáveis foi desenvolvida, compreendendo poliésteres, polissacarídeos, polipeptídeos, entre outras moléculas, cada um com características específicas.

Plásticos biodegradáveis podem ser classificados por meio de critérios como composição química, métodos de síntese e processamento, importância econômica, aplicações, entre outros. Uma forma simples, no entanto, de classificar os polímeros biodegradáveis é diferenciá-los em sua origem: naturais e sintéticos.

2.5. Plásticos biodegradáveis naturais

Os polímeros biodegradáveis naturais são todos aqueles produzidos a partir de recursos naturais e incluem os polissacarídeos produzidos pelas plantas em geral, poliésteres produzidos por microrganismos, borrachas naturais entre outros. Esses polímeros são costumeiramente chamados biopolímeros. A seguir, são apresentados e discutidos alguns dos polímeros biodegradáveis naturais.

2.5.1. Polihidroxialcanoatos

Os polihidroxialcanoatos (PHA) formam uma família de biopolímeros sintetizados no interior das células de diversas bactérias. Os PHAs atuam como estoques de carbono e energia para as bactérias e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis como açúcar de cana. A síntese destes biopolímeros ocorre quando há algum estresse nutricional e uma fonte abundante de carbono, isto é, os microrganismos devem estar submetidos a condições de cultivo limitadas em um nutriente essencial ao crescimento (N, P, Mg e O) e com fonte de carbono em excesso como carboidratos ou ácidos carboxílicos (ROCHA et al., 2007). Após a síntese, os PHAs são armazenados na forma de pequenos grânulos dentro das células bacterianas.

Os polihidroxialcanoatos são poliésteres e sua estrutura molecular geral é apresentada na Figura 6, onde *m* é o número de repetições do grupo $-CH_2$ - dentro do monômero, sendo o mais comum m = 1, *n* é o número de repetições do monômero na cadeia e R é uma cadeia de até 13 carbonos, ramificada ou não e que pode conter grupos aromáticos, cadeias cíclicas, átomos de cloro, flúor ou nitrogênio (ROCHA et al., 2007). A fórmula da molécula de um polímero da família dos PHAs depende de fatores utilizados na sua produção, tais como o tipo de açúcar usado como fonte de carbono e o tipo de bactéria.

$$\stackrel{R}{\stackrel{|}{\leftarrow}} \stackrel{O}{\stackrel{|}{\leftarrow}} \stackrel{H}{\stackrel{(CH-(CH_2)_m}{\rightarrow}} \stackrel{O}{\stackrel{(C-O)_n}{\rightarrow}}$$

Figura 6 – Fórmula estrutural geral de um polihidroxialcanoato

Muitos polihidroxialcanoatos têm sido sintetizados e estudados. Dentre a extensa família dos PHAs, o poli(hidroxibutirato) (PHB) e seu copolímero poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) são os membros mais comuns.



Figura 7 – Fórmula estrutural dos PHAs: a) poli(hidroxibutirato); b) poli(hidroxibutirato-co-valerato)

A produção industrial do PHB remonta à década de 1980, quando a empresa Chemie Linz, da Austria, começou a sintetizar esse biopolímero utilizando a linhagem de bactérias Alcaligenes latus. Devido, no entanto, a dificuldades de processamento e propriedades mecânicas nem sempre favoráveis, o PHB acabou tendo aplicações limitadas como termoplástico biodegradável. Mesmo assim, são comuns as pesquisas que envolvem blendas, compósitos e homopolímero de PHB em aplicações cotidianas. Ainda na década de 1980, a Imperial Chemical Industries Co. Ltd (ICI), do Reino Unido, passou a sintetizar o PHBV utilizando bactérias Wautersia eutropha. Com propriedades superiores às do PHB, o PHBV da ICI passou a ser produzido com o nome comercial de BIOPOL (CHEN, 2005). No Brasil, os primeiros projetos de produção de PHB e PHBV surgiram em meados da década de 1990, quando o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), a Copersucar e a Universidade de São Paulo se uniram para desenvolver uma tecnologia de produção de plásticos biodegradáveis empregando como matériaprima derivados da cana-de-açúcar (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Fruto desse projeto, hoje PHB e PHBV são produzidos pela empresa Biocycle, em Serrana-SP.

O PHB e o PHBV, além de outros PHAs, certamente têm potencial para diversas aplicações como substitutos dos plásticos convencionais, além das possibilidades de uso na área médica devido à sua biocompatibilidade (ZAGAR, 2006; KANZIZ, 2007). Muitas possibilidades poderão também ser exploradas quando os custos de produção desses polímeros forem reduzidos aos custos de produção dos termoplásticos convencionais extraídos do petróleo.

2.5.2. Polímeros de amido

Os amidos são as maiores reservas de polissacarídeos dos organismos fotossintetizantes e são encontrados na forma de grânulos, principalmente, nas folhas e caules de todos os tipos de plantas. Basicamente, o amido é formado por dois polissacarídeos, amilase e amilopectina, ambos sendo polímeros da glicose. Diferentes plantas possuem distintos mecanismos de síntese de amido, o que faz com que essa molécula e seus grãos sejam encontrados na natureza com grande diversidade de estruturas moleculares, composição, granulometria e cristalinidade (HALLEY, 2005).



Figura 8 – Unidades de glicose que formam os polissacarídeos amilose e amilopectina, constituintes básicos do amido

O amido encontrado nas plantas não possui características termoplásticas. O amido termoplástico é obtido através da destruição da estrutura original dos grânulos do amido natural. Para isso, o amido natural é aquecido na presença de um plastificante, como água ou glicerol, em temperaturas de 90 °C a 180 °C (CORRADINI et al., 2005). Sob o efeito de forças de cisalhamento, o amido mais os plastificantes se fundem dando origem a um material amorfo, o chamado amido termoplástico ou amido desestruturado (BLANSHARD, 1987). O processo de desestruturação do amido é realizado em equipamentos de processamento de polímeros, como extrusoras, injetoras, cilindros, misturadores intensivos, etc. O amido desestruturado tem sido também misturado com outros polímeros, como

biopolímeros e polímeros sintéticos obtidos do petróleo, formando o denominado amido complexado. Ainda, com o objetivo de melhorar as suas propriedades, amidos também têm sido modificados por métodos químicos por meio da substituição de parte dos grupos hidroxila das cadeias de amilose e amilopectina por grupos éter ou éster, produzindo assim os amidos modificados (PRADELLA, 2006).

Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade na natureza, o amido tem potencial para se tornar um substituto de termoplásticos convencionais, com a vantagem de ser biodegradável. Devido à presença de grupos hidroxila, muito hidrofílicos, em suas cadeias, os polímeros de amido podem ser facilmente degradados por fungos e bactérias (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Nos últimos anos, os polímeros de amido tornaram-se até mais conhecidos após diversos municípios e redes de supermercados adotarem iniciativas para diminuir o uso de sacolas plásticas convencionais. Conhecidas também como sacolas compostáveis, estas embalagens são uma das possíveis aplicações para os materiais plásticos produzidos a partir de amido. Distribuí-las, no entanto, gerou custos maiores aos comerciantes, limitando sua utilização. Outras aplicações possíveis para polímeros de amido incluem a fabricação de espumas e plásticos expandidos, embalagens rígidas, brinquedos, filmes finos, etc (HALLEY, 2005).

2.5.3. Poli(ácido lático)

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster biocompatível e biodegradável, possui boas propriedades mecânicas e outras características semelhantes às de termoplásticos sintéticos como poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (ZHANG, 2005). O PLA é o mais conhecido entre os plásticos biodegradáveis, principalmente em países como os Estados Unidos, onde já é produzido industrialmente desde a década de 1990 por empresas como DuPont e Cargill Dow LLC. Atualmente, a principal aplicação do PLA se encontra na área de embalagens, sendo também empregado no setor de fibras têxteis, agricultura, componentes eletrônicos e utilidades domésticas (PRADELLA, 2006). Além dessas aplicações, o PLA possui uma grande variedade de aplicações biomédicas, o que inclui fios de sutura reabsorvíveis, implantes ortopédicos e dispositivos de liberação controlada de medicamentos no organismo (JAIN, 2000).



Figura 9 – Fórmula estrutural do poli(ácido lático) (PLA)

Mesmo sendo possível sintetizar o PLA a partir de derivados do petróleo, a forma mais comum de produzi-lo é por meio da reação de polimerização do lactato, um dímero cíclico formado a partir do ácido lático, na presença de um catalisador metálico (MOTTA; DUEK, 2006).

O PLA pode ser considerado um polímero natural porque o ácido lático utilizado em sua síntese é obtido da fermentação microbiana de matérias-primas renováveis ricas em açúcares. Essas matérias-primas podem incluir melaço, caldo de açúcar de beterraba, soro de leite e amido de arroz, trigo e batata (PRADELLA, 2006).

2.6. Plásticos biodegradáveis sintéticos

Além dos polímeros biodegradáveis de origem natural, existem também polímeros sintéticos que são degradados naturalmente ou pela adição de substâncias que podem acelerar sua degradação. Entre estes plásticos, destacamse os oxi-biodegradáveis e a poli(ε-caprolactona) (PCL).

2.6.1. Oxi-biodegradáveis

O termo oxi-biodegradável se aplica aos plásticos que, devido à sua composição, sofrem mais rapidamente degradação oxidativa que outros plásticos convencionais. Embora o plástico seja inicialmente bioinerte, os produtos da oxidação são biodegradáveis (WILES, 2005).

A princípio, os plásticos convencionais, em especial as poliolefinas como o polietileno e o polipropileno, são resistentes à degradação microbiológica, mas tendem a sofrer degradação oxidativa quando expostos a certas condições ambientais. Fatores como temperatura, radiação UV e estresse mecânico definem as taxas de degradação de plásticos convencionais numa atmosfera rica em

oxigênio. Estas taxas de degradação, entretanto, dificilmente são elevadas. Mesmo os plásticos que não receberam aditivos antioxidantes demoram meses ou até décadas para sofrerem oxidação a ponto de se tornarem frágeis e quebradiços. Os oxi-biodegradáveis, por outro lado, podem se tornar frágeis e se desintegrar em questão de meses ou semanas, dependendo das condições ambientais (WILES, 2005).

Plásticos oxi-biodegradáveis, portanto, são polímeros sintéticos aos quais foram incorporados aditivos químicos pró-oxidantes capazes de iniciar ou acelerar o processo de degradação (SHAH, 2008). Esse processo de degradação se divide em duas etapas distintas. A primeira etapa é um processo abiótico que envolve a reação do oxigênio do ar com o polímero. As cadeias do polímero são oxidadas resultando na formação de fragmentos moleculares menores e em novos grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, bem como aldeídos e álcoois. Neste processo, os polímeros anteriormente hidrofóbicos tornam-se mais hidrofílicos, o que permite que seus fragmentos interajam com água e com microrganismos. A segunda etapa é a biodegradação dos produtos da oxidação por microrganismos presentes no ambiente. Bactérias, fungos e algas consomem os fragmentos de baixa massa molar da cadeia carbônica oxidada, produzindo CO₂, H₂O e biomassa (AMMALA et al., 2010).

Os plásticos oxi-biodegradáveis comercializados atualmente possuem como aditivos pró-oxidantes compostos tais como estearatos e carboxilatos de ferro, cobalto, cério, níquel ou manganês (AMMALA et al., 2010). No Brasil, já há algum tempo, sacos e sacolas identificados como oxi-biodegradáveis, contendo aditivos específicos, são distribuídos em lojas e supermercados, o que tem gerado discussões a respeito da segurança e da capacidade de biodegradação desses materiais.

2.6.2. Poli(ε-caprolactona)

Poli(ε -caprolactona) (PCL) é um poliéster termoplástico biodegradável e biocompatível com aplicações biomédicas, como matriz para liberação controlada de drogas, na agricultura e na indústria de embalagens (ALBERTSSON; KARLSSON, 1996; SARAZIN et al., 2004). O PCL é um polímero biodegradável sintético, produzido pela abertura do anel de polimerização da molécula de ε -caprolactona

(CHANDRA; RUSTGI, 1998). O monômero ε-caprolactona é obtido da oxidação da molécula ciclohexanona, a qual é produzida pela oxidação do ciclohexano, que, por sua vez, é o resultado da redução do benzeno extraído do petróleo. Desta forma, o PCL é um polímero biodegradável, porém derivado do petróleo (JÉRÔME; LECOMTE, 2005). No mundo, o PCL é produzido industrialmente pelas empresas Solvay, da Bélgica, Dow Chemical Company, dos Estados Unidos, e Daicel Chemicals Industry, do Japão, entre outras.

$$(CH_2)_5 - C - O)_n$$

Figura 10 – Fórmula estrutural do monômero da poli(ɛ-caprolactona) (PCL)

2.7. Elementos químicos em plásticos

Como é possível notar, os polímeros, sejam eles convencionais ou biodegradáveis, são sintetizados e recebem aditivos que modificam suas propriedades. Grande parte dos plásticos industriais e comerciais recebe, por exemplo, corantes, plastificantes, retardantes de chamas, entre outros aditivos. Logo, os plásticos contêm outras substâncias e elementos químicos, que não apenas seus próprios polímeros formadores.

Com o objetivo de avaliar a composição química e o impacto que os plásticos comerciais podem ter sobre o meio ambiente e a saúde humana, diversos artigos foram publicados nos últimos anos abordando a análise química elementar de plásticos.

Waheed et al. (2011) determinaram elementos tóxicos e outros elementos traços inorgânicos presentes em recipientes plásticos novos e usados, de boa ou má qualidade, feitos para guardar alimentos, por meio de análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e espectrometria de absorção atômica (AAS). Determinar elementos químicos em embalagens e recipientes para alimentos é fundamental, pois esses elementos podem migrar do plástico para o alimento e causar, em alguns casos, danos à saúde. Nesse trabalho, os autores observaram

grande variedade de elementos químicos nos recipientes plásticos, dentre eles, Al, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, K, Mn, Na, Nd, Pb, Sb, Sc, Th, Ti, V e Zn. Contudo, a maioria deles se encontra em baixas concentrações, abaixo dos limites de detecção. O estudo deixou claro que a concentração da maioria dos elementos químicos, utilizados principalmente como aditivos, aumenta gradualmente das amostras mais novas para as mais velhas e das amostras de alta qualidade para as de baixa qualidade. As concentrações de elementos químicos estavam também relacionadas com os pigmentos utilizados nos plásticos coloridos, caso, por exemplo, do cromato de chumbo (PbCrO₄) empregado para dar cores avermelhadas aos plásticos.

No Brasil, Nomura et al. (2000) investigaram, também por meio da análise por ativação neutrônica, os elementos traços presentes nos plásticos utilizados em potes de iogurte, sorvete, margarina, garrafas de refrigerante e água mineral, embalagens de detergente líquido e em materiais de uso médico como seringas e bolsas de sangue. Foram quantificados nesse trabalho os elementos As, Br, Cd, Co, Cr, Sb, Sc, Se, Ti e Zn. Foi possível notar que as concentrações variavam grandemente de uma amostra para a outra e que, em alguns casos, nem todos os elementos foram detectados. Por exemplo, nas garrafas de refrigerante, feitas de polietileno tereftalato (PET), apenas Br, Co e Sb foram detectados. É interessante notar que, nas garrafas de refrigerante feitas de polietileno tereftalato (PET), foram encontradas concentrações relativamente altas de Sb, com média de 190 ± 6 mg kg⁻¹, originário, provavelmente, do catalisador utilizado na manufatura do plástico PET. Também foram encontrados Cd nas amostras de coloração amarela e creme e Ti em todas as embalagens opacas. Quanto aos produtos de uso médico, foram encontradas apenas baixas concentrações ou abaixo dos limites de detecção para os elementos químicos detectáveis.

Também no Brasil, Soares et al. (2002) determinaram elementos químicos em materiais plásticos metalizados de embalagens de alimentos e cosméticos utilizando análise por ativação neutrônica. A determinação dos elementos químicos nesse material é de grande interesse para o desenvolvimento de processos adequados e seguros para reciclagem e incineração de embalagens plásticas metalizadas, sem causar danos ao ambiente. Os elementos Br, Co, Cr, Sn, Sc e Zn foram encontrados em todas as amostras de embalagens analisadas. O elemento tóxico As foi encontrado em parte das amostras com concentrações menores que 0,2 mg kg⁻¹,

enquanto as concentrações de Cr variaram de 0,17 mg kg⁻¹a 163 mg kg⁻¹. Foram detectados, também, cádmio e níquel em algumas amostras de embalagens de alimentos.

Park e Kang (2007) utilizaram a análise por ativação neutrônica instrumental na determinação de Cd e Cr em polipropileno, visando a produção de materiais de referência certificados (CRMs) desse polímero. Esse trabalho demonstrou a capacidade analítica da técnica para esses dois elementos quando aplicada aos materiais de referência certificados já existentes feitos de polietileno.

Bichinho et al. (2005) determinaram resíduos de catalisadores metálicos em plásticos utilizando espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). Foram quantificados os elementos Ti, V, Cr, Al e Zr em amostras de polietileno. O trabalho mostrou como a técnica de XRF pode ser prática na análise rotineira de plásticos, sendo rápida e dispensando um preparo elaborado das amostras. Tais análises de rotina são importantes na garantia da qualidade dos plásticos e nos testes de eficiência dos processos de produção. Os resultados indicam que a análise direta por XRF é capaz de quantificar nos plásticos os metais com número atômico maior que 22 (titânio) e que se encontrem em concentrações da ordem de mg kg⁻¹.

Almeida et al. (2011), também utilizando a técnica da fluorescência de raios X, determinaram K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Pb em sacos de lixo. O interesse em estudar elementos químicos em sacos de lixo deve-se à preocupação com o impacto que tais elementos podem causar no ambiente após a disposição final do lixo em aterros e lixões. Todas as amostras analisadas continham quantidades relativamente altas de Ca e Ti e pequenas quantidades dos demais elementos químicos.

Também é possível encontrar literatura estudos envolvendo na а determinação de elementos químicos em plásticos de brinquedos e equipamentos eletrônicos. Zini et al. (2009) utilizaram as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X e análise por ativação neutrônica para identificar e quantificar os elementos químicos nos brinquedos feitos de plásticos, adquiridos de camelôs na fronteira do Brasil com o Paraguai e na região de comércio popular de São Paulo. Os resultados analíticos mostraram que brinquedos importados de procedência duvidosa, que crianças facilmente levam à boca e mordem, estão contaminados com elementos tóxicos, como Pb e Cd, além de muitos outros elementos não tóxicos. Em outro estudo, Santos et al. (2011) estabeleceram os procedimentos para determinação de Cd, Cr, Hg e Pb em plásticos do "lixo eletrônico", partes de telefones celulares e computadores descartados, utilizando a técnica de ICP-MS. Com o aumento no uso e descarte de equipamentos eletrônicos, é importante que se conheça a composição elementar de suas partes plásticas com o objetivo de desenvolver processos adequados para reciclagem ou incineração desses resíduos.

Como evidenciam esses exemplos, há importantes razões para determinar elementos químicos em plásticos: conservação do meio ambiente, preservação da saúde humana, desenvolvimento de materiais de referência certificados e avaliação da qualidade desses materiais e dos métodos de produção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostragem

Os diversos tipos de polímeros e plásticos biodegradáveis foram amostrados, com delineamento experimental separando as amostras em dois grupos. O primeiro refere-se às amostras em pó ou em grânulos dos polímeros sintéticos e naturais e de aditivos pró-degradantes. O segundo refere-se aos plásticos das sacolas contendo amido ou aditivos oxi-biodegradáveis.

As amostras do primeiro grupo foram gentilmente cedidas pelo Departamento de Microbiologia e Bioquímica da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

As amostras incluem:

- Polietileno (PE) sem aditivos, em grânulos
- Aditivo pró-degradante, em grânulos
- Blenda de polietileno e amido termoplástico, em grânulos
- Poli(ε-caprolactona) (PCL), em pó
- Poli(ácido lático) (PLA), em pó
- Poli(hidroxibutirato) (PHB), em pó
- Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), com 6,2% de HV, em pó
- Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), com 18% de HV, em pó



Figura 11 – Amostras em pó e em grânulos de diversos polímeros analisados

As sacolas plásticas foram coletadas diretamente em diversos supermercados da região de Piracicaba. As coletas se deram no primeiro semestre de 2012. Foram coletadas e analisadas apenas sacolas novas, isto é, não utilizadas, e que apresentavam dizeres ou selos que as identificassem como oxi-biodegradáveis ou compostáveis.







Figura 12 – Sacolas oxi-biodegradáveis



Figura 13 – Sacolas compostáveis feitas de amido

3.2. Preparo das amostras

Após a coleta, todas as amostras seguiram para o Laboratório de Radioisótopos (LRi) do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP. As sacolas plásticas foram lavadas com detergente comum e, em seguida, triplamente enxaguadas com água deionizada, para minimizar a contaminação superficial. As amostras foram, então, deixadas secando em temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras foram separadas e guardadas em embalagens individuais e catalogadas. Na ocasião das análises, as sacolas foram cortadas, com o auxílio de uma faca de titânio e de um estilete de aco inoxidável, em pedacos de aproximadamente 15 cm x 15 cm. Esses pedaços foram posteriormente acondicionados nas cápsulas específicas para análise por ativação neutrônica ou cortados em tamanhos menores e fixados nos relativos suportes de análise por fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.

As amostras em pó ou em grânulos não sofreram qualquer tratamento prévio devido a sua constituição física, apenas foram acondicionadas em tubos identificados e catalogadas.

3.3. Análise por ativação neutrônica

3.3.1. Princípio da técnica

A análise por ativação neutrônica (NAA) é uma das técnicas empregadas na determinação qualitativa e quantitativa de elementos químicos. Seu funcionamento está relacionado, inicialmente, com a conversão de núcleos estáveis presentes numa amostra em núcleos radioativos, o que se dá por meio de reações nucleares.

Reações nucleares podem ocorrer quando núcleos atômicos alvos são bombardeados por partículas, como nêutrons, prótons ou outros núcleos atômicos, ou irradiados com fótons de alta energia. Nestas reações, sempre ocorre conservação do número de prótons e nêutrons.

Como exemplo de uma reação nuclear, considera-se o caso em que núcleos estáveis de berílio, ${}^{9}_{4}Be$, são bombardeados com prótons, ${}^{1}_{1}H$, produzindo um nêutron e um novo núcleo atômico:

$${}^{9}_{4}Be + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{9}_{5}B + {}^{1}_{0}n$$

Devido à conservação do número de prótons e nêutrons, o núcleo formado na reação nuclear tem 4 nêutrons e 5 prótons, um núcleo de boro.

Nos casos em que a reação nuclear tem como produto um núcleo radioativo, tal reação é chamada ativação, e o bombardeamento é chamado irradiação. Assim, quando núcleos estáveis são convertidos em radionuclídeos por meio do bombardeamento com nêutrons, tem-se a ativação neutrônica.

A ativação neutrônica inicia-se com a interação entre um nêutron incidente e o núcleo alvo, formando-se um núcleo composto bastante instável, que dura apenas frações de segundo. Esse núcleo composto transforma-se quase imediatamente em um núcleo radioativo, liberando energia na forma de raios gama pronto, processo que é finalizado ainda durante a irradiação e que caracteriza uma reação nuclear. Por meio de decaimento radioativo, conforme a meia-vida característica, o radionuclídeo formado emite partícula beta e raios gama e se transforma em um núcleo produto, geralmente estável.

Simplificadamente, a sequência de reações envolvidas na ativação neutrônica é mostrada na Figura 14.



Figura 14 – Reações nucleares envolvidas na NAA

Em NAA, a radiação gama emitida no decaimento radioativo é detectada, permitindo a quantificação dos elementos químicos presentes na amostra (ALFASSI, 1994; EHMANN; VANCE, 1991).

Devido ao seu elevado rigor metrológico, a NAA foi recomendada como um método primário de medição por Bode, Fernandes e Greenberg (2000), sendo oficialmente reconhecido na 13th Meeting of the Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry, Bureau International des Poids et Mesures - CCQM/BIPM, Paris, França (BIPM, 2007, BODE et al., 2009, GREENBERG et al., 2011). Um procedimento, ou método, primário de medição mede o valor de um mensurando sem referência a um padrão de uma grandeza do mesmo tipo (BIPM, 2008). A execução desse procedimento deve ser completamente descrita e entendida, sendo que a incerteza analítica deve ser expressa em termos do Sistema Internacional de Unidades (SI).

Dentre as modalidades de NAA, a mais empregada é a análise por ativação neutrônica instrumental - INAA, por não envolver qualquer tipo de manipulação química da amostra. O preparo das amostras para análise normalmente é restrito à obtenção de um material seco, fino e homogêneo. Dispensa, em geral, etapas como dissoluções e separações químicas, garantindo resultados de melhor qualidade. Com isso, reduz-se a probabilidade de contaminação com elementos metálicos e de fracionamentos ou recuperações parciais do analito (DE SOETE et al., 1972). O método possibilita a determinação simultânea de vários elementos químicos em uma única análise com elevada precisão (BACCHI et al., 2000; BODE et al., 2000). Entretanto, o número de elementos determinados varia conforme a matriz da amostra, condições de preparo, irradiação e detecção (IAEA, 1990).

A INAA utiliza a espectrometria gama de alta resolução, em que detectores semicondutores de germânio hiperpuro do tipo coaxial ou do tipo poço, adequados para amostras de baixa atividade, são empregados para a medição da radiação gama induzida durante a irradiação das amostras. Na ativação, são obtidos os mais variados radionuclídeos, com diferentes meias-vidas, necessitando-se de mais de uma medição da radioatividade induzida em uma mesma amostra para otimizar os resultados e eliminar interferentes. Os resultados são armazenados na forma de espectros de radiação gama, obtidos em diferentes tempos de decaimento.

Para a avaliação das concentrações, podem ser utilizados os métodos comparativos, em que são empregados padrões de alta pureza para todos os elementos a serem determinados, ou paramétricos, nos quais está envolvida a equação de ativação. Nos métodos paramétricos, há necessidade de padrão para apenas um elemento, sendo as concentrações de todos os elementos de interesse obtidas a partir da determinação do fluxo de nêutrons incidente e da calibração de eficiência do detector, além do conhecimento dos parâmetros nucleares envolvidos. O método de padronização k_0 é o mais conhecido e utilizado, envolvendo uma série de cálculos que podem ser facilmente realizados com o auxílio do software Quantu, especialmente desenvolvido para esta finalidade (BACCHI; FERNANDES, 2003). O método k_0 vem sendo empregado pela vantagem de eliminar os problemas envolvidos durante o preparo, manutenção e análise de padrões para diversos elementos. Dessa forma, diminui o custo da análise e dos procedimentos laboratoriais (DE CORTE, 2001).
3.3.2. Análise por ativação com nêutrons

Para realização da análise por ativação neutrônica, porções analíticas de aproximadamente 200 mg das amostras foram acondicionadas em cápsulas de polietileno de alta pureza, específicas para irradiação com nêutrons, fabricadas pela Posthumus Plastics, Beverwijk, Holanda, como as da Figura 15. Foram utilizadas cápsulas de 7 mm de altura e 6 mm de diâmetro (tipo T) para as amostras de sacolas plásticas e cápsulas de 9 mm de altura e 6 mm de diâmetro (tipo W) para as amostras de polímeros em pó ou em grânulos.



Figura 15 – Cápsulas de polietileno para acondicionamento de amostras para irradiação com nêutrons

Para avaliação da qualidade do procedimento analítico, foram irradiadas também porções dos materiais de referência certificados ERM-EC680k Polyethylene (low level) e ERM-EC681k Polyethylene (high level), produzidos pelo Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Bélgica, IAEA 336 Trace Elements in Lichen e IAEA V 10 Hay Powder, produzidos pela International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, e SRM 1566b Oyster Tissue, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos. A escolha dos materiais de referência foi baseada na composição da matriz e nos elementos certificados, de modo a garantir a avaliação da qualidade da determinação do maior número possível de elementos químicos.

Para monitorar o fluxo de nêutrons térmicos incidente durante a irradiação, foram empregados fragmentos de uma liga de Ni-Cr, com massa aproximada de 10 mg e concentração conhecida de cromo de 19,62 %, intercalados entre as cápsulas de polietileno. Os fios de liga Ni-Cr possuem homogeneidade comprovada do elemento monitor Cr (FRANÇA et al., 2003).

Como parte da garantia da qualidade do procedimento analítico, cápsulas vazias (branco analítico) também foram incluídas nos lotes para a detecção de elementos químicos originalmente presentes no material das cápsulas. Elementos como Br, Cr, Na e Zn são encontrados nas cápsulas em valores variáveis de 0,2 mg kg⁻¹ a 2,5 mg kg⁻¹ (FRANÇA, 2006), sendo necessária a correção das concentrações desses elementos nas amostras.

As amostras, materiais de referência, brancos e monitores de fluxo foram arranjados em "coelhos" de alumínio e irradiados com fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10¹³ cm⁻² s⁻¹ por período de 4 h no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, da Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN/CNEN, São Paulo, SP.

3.3.3 Medição da radiação por espectrometria gama de alta resolução

Após a irradiação, as amostras foram transportadas de volta para o Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Laboratório de Radioisótopos - LRi/CENA/USP, Piracicaba, seguindo os protocolos da CNEN para a garantia de transporte seguro do material radioativo.

A medição da radioatividade induzida por espectrometria gama de alta resolução ocorreu em diversas ocasiões para as amostras, materiais de referência e brancos. Para que fosse possível a detecção do maior número possível de radionuclídeos, intervalos de 3, 7, 15 e 45 dias foram respeitados. Para os monitores de fluxo, as medições ocorreram em duas ocasiões, com períodos de decaimento de 30 e 45 dias após a irradiação.

Foram empregados detectores coaxiais de germânio hiperpuro fabricados pela ORTEC, modelos GEM 45190, GEM 50P4-83 e GMX 50220 com eficiências relativas, respectivamente, de 45 %, 50 % e 50 % no fotopico de 1332 keV do ⁶⁰Co.

Após a deconvolução dos espectros de radiação gama, as concentrações dos elementos químicos nas amostras e materiais de referência foram obtidas pelo

método k_0 de padronização. Para a quantificação de elementos químicos, assim como as respectivas incertezas combinadas, seguiu-se o procedimento inicialmente descrito por Bacchi, Fernandes e Oliveira (2000) a partir do pacote computacional Quantu (BACCHI; FERNANDES, 2003). O protocolo para a estimativa das incertezas analíticas envolveu a combinação das incertezas individuais de cada etapa do procedimento analítico, ou seja, pesagem, fluxo de nêutrons, estatística de contagem, geometria de contagem, correção de auto-atenuação da radiação gama e padronização por constantes (BACCHI; FERNANDES, 2003).

3.4. Fluorescência de raios X

3.4.1. Princípios da técnica

A análise por fluorescência de raios X (XRF) é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo baseado na detecção e medida da taxa de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes em uma amostra (IAEA, 1970). Radiações eletromagnéticas de alta energia como raios X e raios γ, produzidos por tubos de raios X ou fontes radioativas, têm a capacidade de excitar os átomos presentes numa amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento. A intensidade (número de raios X detectados por unidade de tempo, ou cps) está relacionada com a concentração do elemento químico na amostra.

Quando um elemento químico de uma amostra é excitado, elétrons do interior dos níveis dos átomos são ejetados. Após ocorrer essa ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância e, desse modo, há emissão de raios X, de energia característica, bem definida para cada elemento químico, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Por exemplo, num átomo com mais de duas camadas eletrônicas, se o elétron ejetado pertencer à camada K, a mais próxima do núcleo do átomo, elétrons das camadas subsequentes, L e M, ocuparão a vacância deixada nessa camada. O salto quântico do elétron da camada L para a camada K dá origem aos raios X Kα, enquanto o salto da camada M para a K dá origem aos raios X Kβ, como indicado na Figura 16.



Figura 16 – Saltos quânticos e emissão de raios X característicos em um átomo excitado

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação dos átomos pode ser feita de várias maneiras, sendo comumente utilizados raios X gerados em tubos.

3.4.2. Análise de sacolas plásticas oxi-biodegradáveis por EDXRF

Dez sacolas oxi-biodegradáveis foram analisadas por fluorescência de raios X. As amostras foram cortadas em círculos de 28 mm de diâmetro e afixadas em uma cubeta de raios X da marca Chemplex, modelo nº1530. Amostras, padrões e material de referência foram analisados em triplicata por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), num espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, localizado no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

A excitação de amostras, padrões e material de referência certificado foi realizada por um tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh), utilizando um filtro de Ag, operado na tensão de 50 kV e corrente de 1000 µA. A detecção foi feita com um detector de raios X de Si(Li). O tempo de aquisição na análise dos padrões variou de 200 s a 500 s. O tempo de aquisição nas análises das amostras e do material de referência foi de 600 s. As análises foram realizadas sob pressão atmosférica.

Para a determinação da sensibilidade, foram utilizados padrões de filme fino produzidos pela MicroMatter/USA, contendo quantidades conhecidas dos elementos K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Sr e Pb.

Para avaliação da qualidade do procedimento analítico, foi analisado o material de referência certificado SRM 2783 Air particulate on filter media, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos.

3.4.3. Quantificação dos elementos químicos

Nas análises por EDXRF, a intensidade *I* característica (em contagens por segundo) das linhas K α é dada pela Equação 1, onde *S* é a sensibilidade do elemento (cps μ g⁻¹ cm²), *C*_s é a concentração superficial do elemento (μ g cm⁻²) e *A* é o fator de absorção (adimensional).

$$I = S \cdot C_s \cdot A \tag{1}$$

A sensibilidade do elemento é obtida por meio da análise dos padrões de calibração. Conhecendo a intensidade e a concentração superficial do elemento, é possível calcular a sensibilidade.

O fator de absorção depende da densidade, espessura e composição da amostra, das energias dos raios X de excitação e do característico do analito e do ângulo de excitação e detecção dos raios X, e foi calculado com ajuda do software Axil, da International Atomic Energy Agency (IAEA).

As concentrações superficiais dos elementos químicos das amostras foram calculadas por meio da Equação 1, com medida da intensidade dos raios X característicos dos elementos de interesse, de suas correspondentes sensibilidades e fatores de absorção, previamente determinados. A concentração superficial, portanto, é dada pela Equação 2:

$$C_s = \frac{I}{S \cdot A} \tag{2}$$

Finalmente, a concentração superficial C_s pode ser convertida em concentração mássica, C_m (µg g⁻¹), por meio da equação 3, onde ρ é a densidade superficial das amostras (g cm⁻²).

$$C_m = \frac{C_s}{\rho} \tag{3}$$

Os limites de detecção LD (μ g g⁻¹) foram estimados pela Equação 4, onde I_{BG} é a intensidade média do background (cps) sob o pico de raios X K α de um elemento, e *t* é o tempo de aquisição.

$$LD = \frac{3}{S \cdot \rho \cdot A} \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}}$$
(4)

3.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

3.5.1. Princípio do método

A espectroscopia de infravermelho é baseada na absorção da energia, na região do infravermelho do espectro eletromagnético, por determinadas moléculas.

Os átomos em uma molécula nunca estão completamente imóveis, mesmo ligados entre si eles apresentam movimentos de vibrações e rotações. A espectroscopia de infravermelho se baseia no fato de que a energia de vibração dos átomos de uma molécula é coerente com a energia das radiações no infravermelho. Isto permite que moléculas absorvam energia e alterem de forma discreta as vibrações de seus ligantes. Esta absorção de energia permite a criação dos espectros de absorção característicos (SKOOG et al., 2007).

Mesmo que o espectro da radiação infravermelha incidente varie continuamente dentro de um intervalo, uma molécula irá absorver parte da radiação apenas em alguns comprimentos de onda específicos que dependerão da estrutura e das energias das ligações químicas presentes nas moléculas. No estudo de polímeros, o intervalo mais utilizado é o de 25000 nm a 2500 nm ou, em número de onda, de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um tipo especial de espectroscopia de infravermelho que se utiliza de um interferômetro de Michelson para gerar um interferograma. O interferograma pode, então, ser convertido num espectro no qual intensidade de absorção e frequência relativa são relacionadas pelas transformadas de Fourier.

A FTIR é uma das ferramentas mais importantes da química na identificação de moléculas e tem sido aplicada com êxito na investigação estrutural de matrizes poliméricas.

3.5.2. Identificação dos plásticos utilizados em sacolas plásticas por FTIR

As análises das amostras por FTIR neste trabalho foram realizadas diretamente no espectrômetro IR com transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo Prestige 21, com resolução de 4 cm⁻¹, pertencente ao Departamento de Bioquímica e Microbiologia – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, SP.

Para isto, as sacolas plásticas foram cortadas em pequenos quadrados de 2 cm x 2 cm e fixados com ímãs no suporte metálico do equipamento. Após isso, as amostras foram diretamente analisadas no espectrômetro.

Após a obtenção dos espectros de FTIR, os polímeros das sacolas foram identificados por meio do levantamento e comparação dos espectros das amostras com as atribuições para as bandas encontradas na literatura.

3.5.3. Análises estatísticas

Empregaram-se as técnicas de análise estatística descritiva e estatísticas de análise de variância (ANOVA) de caráter univariado para as amostras de plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis. Foram também realizadas análises de caráter multivariado (MANOVA) e Cluster. Para a realização das análises estatísticas foi utilizado o pacote estatístico *Statistical Analysis System* (SAS INSTITUTE INC., 1996).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

4.1.1. Identificação dos plásticos

As sacolas plásticas adquiridas nos supermercados foram caracterizadas por FTIR, permitindo confirmar a composição do polímero de que são constituídas, indicada nas estampas.

Os espectros de FTIR das sacolas identificadas como oxi-biodegradáveis mostraram-se bastante semelhantes entre si e a Figura 17 apresenta a faixa do espectro entre 3250 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ de uma dessas amostras. A Tabela 1 indica as quatro bandas de absorção relacionadas com o grupo metileno –(CH₂)– presentes neste espectro (COATES, 2000).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2930	C – H estiramento assimétrico
2850	C – H estiramento simétrico
1465	C – H deformação angular simétrica no plano (scissoring)
720	–(CH ₂) _n – deformação angular assimétrica no plano (rocking) (n≥3)

Tabela 1 – Atribuição das bandas de FTIR para o plástico oxi-biodegradável

A presença dessas bandas de absorção provam que as sacolas plásticas oxibiodegradáveis amostradas são feitas de polietileno, o polímero constituído da repetição de grupos metileno. A banda em 720 cm⁻¹, em especial, indica a repetição do grupo $-(CH_2)-$.



Figura 17 – Espectro de FTIR do plástico oxi-biodegradável

A Figura 18 apresenta o espectro de FTIR na faixa de 3800 a 600 cm⁻¹de uma das sacolas identificadas como sendo feitas de amido. Estão presentes neste espectro as típicas bandas de absorção relacionadas com o amido, como apresentadas na Tabela 2 (STUART, 2004; COATES, 2000).

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3600 – 3200	O – H estiramento
2930	C – H estiramento assimétrico
1740	C = O estiramento
1465	C – H deformação angular simétrica no plano (scissoring)
1245	O – H deformação angular
1150 – 1050	C – O estiramento
720	C – H deformação angular assimétrica no plano (rocking)

Tabela 2 – Atribuição das bandas de FTIR para o plástico contendo amido termoplástico

A presença destas bandas de absorção confirma que estas sacolas realmente contêm amido termoplástico. Não correspondem ao amido apenas as bandas de absorção do grupo carbonila em 1740 cm⁻¹ e do metileno em 720 cm⁻¹. Grupos carbonila surgem, provavelmente, no processo de plastificação ou modificação do amido ou por outros processos oxidativos. A banda de metileno em 720 cm⁻¹ confirma a presença de polietileno no material.



Figura18 – Espectro de FTIR do plástico contendo amido termoplástico

4.1.2. Oxidação e cargas minerais

O espectro de FTIR da sacola oxi-biodegradável ainda fornece outras duas informações relevantes. Primeiramente, na Figura 17, nota-se a inexistência de qualquer banda de absorção relacionada com grupos oxidados como, por exemplo, estiramentos do grupo carbonila C = O próximos de 1740 cm⁻¹. Isto significa que não houve oxidação do plástico destas sacolas antes da exposição a condições ambientais especiais, como luz solar ou calor.

A Figura 19 apresenta parte do espectro de FTIR da sacola oxi-biodegradável na faixa de 1600 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹.



Figura19 – Detalhe do espectro de FTIR do plástico oxi-biodegradável

Nota-se, neste detalhe, a presença de uma banda de absorção entre 1450 cm⁻¹ e 1410 cm⁻¹ e de outra em 877 cm⁻¹. Estes grupos, o primeiro deles mais intenso e largo e o segundo mais fraco e estreito, estão relacionados com o íon inorgânico carbonato CO_3^{2-} (STUART, 2004; COATES, 2000). A existência de íons carbonato nos plásticos indica que foram aditivados com cargas minerais como o calcário, composto basicamente por carbonato de cálcio.

As bandas de absorção dos íons carbonato estão igualmente presentes nas sacolas de amido. A Figura 20 mostra o espectro da sacola de amido na faixa espectral de 1500 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹.





4.2. Análise por ativação neutrônica

4.2.1. Avaliação da qualidade analítica com materiais de referência certificados

A Tabela 3 apresenta os resultados da concentração dos elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados de matriz polimérica, ERM EC-680k e IRMM EC-681k, e suas respectivas incertezas.

Para avaliação da qualidade do procedimento analítico, foram calculados de acordo com a norma ISO 13528:2005 os valores de diferença padrão E_n, por meio da Equação 5:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \tag{5}$$

onde, *x* é o valor obtido para a concentração de um elemento químico, *X* é a concentração deste elemento no material de referência certificado, U_{lab} é a incerteza expandida em nível de 95% de confiança da análise de *x* e U_{ref} é a incerteza expandida em nível de 95% de confiança do elemento químico no material de referência certificado *X*. Consideram-se admissíveis os valores de E_n que se encontram entre -1 e 1.

Pode-se observar na Tabela 3, que os valores obtidos têm boa concordância com os valores certificados. Nota-se que as incertezas relativas dos valores obtidos encontram-se todas abaixo de 11 %, e que os valores da diferença E_n estão entre -0,3 e 0,7, exceto para Hg no material ERM-EC681k.

Elemente	Material de	Valor do	Valor Obtido	E
Elemento	Referência*	Certificado		⊏n
٨c	1	4,1 ± 0.5	$4,39 \pm 0,35$	0,5
AS	2	29,1 ± 1.8	$29,4 \pm 2,2$	0,1
Br	1	96 ± 4	101 ± 5	0,6
DI	2	770 ± 40	802 ± 38	0,6
Cd	1	19,6 ± 1,4	$20,2 \pm 2,2$	0,2
Cu	2	137 ± 4	148 ± 16	0,7
Cr	1	$20,2 \pm 1,1$	208 ± 1,4	0,3
Ci	2	100 ± 5	105 ± 6	0,7
Ца	1	$4,64 \pm 0,20$	4,87 ± 0,31	0,6
пу	2	$23,7 \pm 0,8$	25,4 ± 1,5	1,0
Sh	1	10,1 ± 1,6	$9,62 \pm 0,75$	-0,3
30	2	99 ± 6	104 ± 8	0,5
7n	1	137 ± 20	137 ± 6	0,0
211	2	1250 ± 70	1280 ± 64	0,3

Tabela 3 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) obtidas e certificadas dos elementos químicos em materiais de referência certificados de matriz polimérica

* 1: IRMM ERM-EC680k

2: IRMM ERM-EC681k

A Tabela 4 apresenta os resultados em base seca da concentração dos elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados de matriz não polimérica, IAEA V 10 Hay Powder, NIST SEM 1566b Oyster Tissue e IAEA 336 Trace Elements in Lichen, e suas respectivas incertezas.

Pode-se observar também na Tabela 4 que os valores obtidos têm boa concordância com os valores certificados. Pelo critério dos valores E_n , apenas dois resultados foram insatisfatórios, cálcio e ferro, em relação ao material IAEA V 10. Estes mesmos elementos químicos foram, no entanto, determinados de forma satisfatória nos outros dois materiais de referência certificados. Nota-se, ainda, que as incertezas relativas aos valores obtidos encontram-se todas abaixo de 15 %, exceto para Ca no material SRM 1566b, com incerteza de 36 %.

Elemento	Material de	Valor do	Valor Obtido	
Liemento	Referência*	Certificado		⊾n
Δ.ς.	4	$7,65 \pm 0,65$	$7,59 \pm 0,46$	-0,1
A2	5	$0,63 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,08$	0,0
Br	3	8,0 ± 1,4	$8,28 \pm 0,48$	0,2
Ы	5	12,9 ± 1,7	$12,9 \pm 0,9$	0,0
Ca	3	21600 ± 600	20400 ± 1020	-1,0
Ga	4	840 ± 20	872±314	0,1
Со	3	0,13 ± 0,2	$0,14 \pm 0,01$	0,3
Cr	3	$6,5 \pm 0,8$	$6,9 \pm 0,6$	0,5
	3	185 ± 6	175 ± 8	-1,0
Fe	4	$205,8 \pm 6,8$	202 ± 11	-0,3
	5	430± 50	434 ± 23	-0,1
	3	21000 ± 2000	21700 ± 1040	0,3
К	4	6520 ± 90	6530 ± 405	0,0
	5	1840 ± 200	1740 ± 136	-0,4
La	5	0,66 ± 0,10	$0,62 \pm 0,07$	-0,3
	3	500 ± 300	483 ± 26	-0,1
Na	4	3297 ± 53	3260 ± 274	-0,1
	5	320 ± 40	332 ± 27	0,3
Sb	5	$0,073 \pm 0,010$	0,07 ± 0,01	0,1
Sc	3	$0,014 \pm 0,01$	0,0137 ± 0,0008	-0,2
	3	24 ± 3	21,4 ± 1,2	-0,8
Zn	4	1424 ± 46	1410 ± 68	-0,2
	5	$30,4 \pm 3,4$	31,1 ± 1,5	0,2

Tabela 4 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) obtidas e certificadas dos elementos químicos em materiais de referência certificados de matriz biológica

* 3: IAEA V 10 Hay Powder

4: NIST SRM 1566b Oyster Tissue

5: IAEA 336 Trace Elements in Lichen

4.2.2. Análise das amostras de plásticos

4.2.2.1. Sacolas plásticas

A Tabela 5 mostra as concentrações de As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, Hf, K, La, Na, Sb, Sc, Ta e Zn obtidas por INAA em amostras de plástico de sacolas oxibiodegradáveis. Essas amostras incluem sacolas brancas, predominantes nos supermercados, e apenas uma amostra de sacola transparente. As concentrações diferem substancialmente de elemento para elemento, variando de mg kg⁻¹a g kg⁻¹. Também há grande variação de concentração de amostra para amostra.

Cálcio, zinco e potássio são os elementos com concentrações mais elevadas nas amostras. Estes elementos químicos são mais abundantes em sacolas de plástico devido à adição de estearatos de cálcio e zinco ou cargas minerais, principalmente carbonato de cálcio, como já indicado pelos resultados de FTIR.

Háfnio, escândio, tântalo, arsênio e lantânio estão, provavelmente, também relacionados com os aditivos minerais. É de se esperar que estes elementos comumente encontrados em solos e rochas estejam presentes nos plásticos que recebem aditivos minerais.

Cromo, antimônio e bromo podem ser provenientes de aditivos ou catalisadores utilizados no processo de fabricação, ou de outras fontes de contaminação. A amostra Oxibio9, transparente, é a única a apresentar concentrações mais baixas de elementos como cálcio, sódio e zinco, por exemplo, se comparada com as outras amostras.

Elemento	Oxibio1	Oxibio2	Oxibio3	Oxibio4	Oxibio5	Oxibio6	Oxibio7	Oxibio8	Oxibio9 (transparente)	Oxibio10	Limite estabelecido pela ABNT
As	$0,35 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,22$	$0,09 \pm 0,02$	< 0,011	$2,50 \pm 0,15$	5
Br	$0,30 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$	
Ca	8170 ± 640	10700 ± 700	3980 ± 330	17900 ± 900	29500 ± 1600	3660 ± 400	16500 ± 1000	19400 ± 1100	860 ± 80	2040 ± 130	
Cd	< 0,23	< 0,19	< 0,29	< 0,48	< 0,24	< 0,22	< 0,28	< 0,17	< 0,18	< 0,26	0,5
Co	0,11 ± 0,01	$0,40 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	$19,4 \pm 0,7$	$0,06 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$8,4 \pm 0,3$	$0,03 \pm 0,01$	10
Cr	$1,50 \pm 0,32$	$3,40 \pm 0,44$	$7,31 \pm 0,64$	$2,86 \pm 0,38$	$2,67 \pm 0,37$	$1,72 \pm 0,34$	$1,82 \pm 0,33$	$1,05 \pm 0,29$	$1,65 \pm 0.33$	$1,09 \pm 0,35$	50
Fe	$28,6 \pm 5,2$	$46,3 \pm 3,4$	$70,6 \pm 4,8$	$77,7 \pm 7,8$	$52,7 \pm 5,1$	$39,8 \pm 2,9$	$33,9 \pm 3,9$	$26,6 \pm 3,7$	$20,4 \pm 5,5$	$12,0 \pm 6,0$	
Hf	$0,18 \pm 0,01$	0,11 ± 0,01	$0,20 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	< 0,014	$0,69 \pm 0,04$	
Hg	< 0,039	< 0,035	< 0,056	< 0,087	< 0,046	< 0,034	< 0,043	< 0,033	< 0,050	< 0,047	0,5
К	88,8 ± 12,1	$24,5 \pm 5,2$	81,7 ± 9,6	$417,0 \pm 27,5$	$43,9 \pm 7,0$	$17,8 \pm 4,6$	$42,9 \pm 9,1$	$18,8 \pm 5,8$	$9,3 \pm 5,2$	119 ± 10	
La	$0,029 \pm 0,004$	$0,044 \pm 0,004$	$0,062 \pm 0,006$	$0,84 \pm 0,04$	$0,081 \pm 0,007$	$0,064 \pm 0,005$	$0,038 \pm 0,005$	$0,074 \pm 0,006$	$0,009 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,003$	
Na	119 ± 8	29,1 ± 1,7	$17,0 \pm 0,9$	$55,3 \pm 4,7$	$51,0 \pm 3,1$	$12,0 \pm 0,8$	$74,7 \pm 5,2$	$48,9 \pm 3,0$	$5,90 \pm 0,39$	20,8 ± 1,1	
Sb	$0,34 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,04$	$0,017 \pm 0,003$	$0,26 \pm 0,02$	0,04 ±0,01	$0,005 \pm 0,002$	$2,57 \pm 0,16$	
Sc	$0,049 \pm 0,003$	$0,049 \pm 0,002$	$0,058 \pm 0,004$	$0,156 \pm 0,008$	$0,066 \pm 0,003$	$0,049 \pm 2,4$	$0,060 \pm 0,003$	$0,032 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,001$	$0,071 \pm 0,004$	
Se	< 0,25	< 0,22	< 0,36	< 0,56	< 0,30	< 0,22	< 0,28	< 0,21	< 0,32	< 0,29	0,75
Та	1,81 ± 0,14	$0,29 \pm 0,02$	$1,69 \pm 0,13$	$0,60 \pm 0,05$	$2,12 \pm 0,16$	$0,05 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,06$	< 0,014	$1,47 \pm 0,11$	
Zn	111,8 ± 5,9	$99,7 \pm 4,7$	209,4 ± 10,5	591 ± 28	119,8 ± 6,6	64,8 ± 3,0	213,8 ± 8,6	70,5 ± 3,5	$67,0 \pm 3,1$	$142,7 \pm 7,4$	150

Tabela 5 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis

As baixas concentrações de cobalto indicam que o aditivo pró-degradante utilizado nestes plásticos oxi-biodegradáveis não são compostos químicos de cobalto. Já, em um estudo realizado por Ojeda et al. (2009), cobalto foi determinado em polietileno oxi-biodegradável comercializado no Brasil e apresentou concentração de 80 mg kg⁻¹, maior do que os valores encontrados nas amostras do presente estudo. Isto pode sugerir que o cobalto foi substituído nas amostras avaliadas por outros metais, tais como ferro, cujas concentrações variaram de 12,0 mg kg⁻¹a 77,7 mg kg⁻¹. Esta ideia é respaldada pelos valores da Tabela 6 obtidos da análise de uma amostra de aditivo pró-degradante, onde se observa a concentração de ferro muito superior à de cobalto. As concentrações de cálcio (860 mg kg⁻¹ a 29500 mg kg⁻¹) também são significativamente mais elevadas do que as determinadas por Ojeda et al (500 mg kg⁻¹ a 1000 mg kg⁻¹). Tais resultados sugerem que há diferenças nos aditivos e processos de produção dos plásticos oxibiodegradáveis analisados em ambos os estudos.

Tabela 6 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em uma amostra de aditivo pró-degradante

As	Br	Са	Со	Cr	Fe	Na	Sb	Zn
0,16 ±	0,62 ±	129000 ±	6,26 ±	1,2 ±	255 ±	62,7 ±	0,055 ±	5,68 ±
0,03	0,06	7500	0,23	0,3	15	4,0	0,009	0,73

A norma brasileira para polímeros degradáveis ABNT NBR 15448-2:2008 -"Embalagens plásticas degradáveis e/ou compostáveis Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio", baseada na norma europeia EN 13432:2000, apresenta recomendações para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn. Quase todos os valores obtidos para os elementos químicos nas sacolas oxi-biodegradáveis estão dentro dos limites aceitáveis. Zinco excedeu o limite de 150 mg kg⁻¹ em três amostras. É relevante mencionar que apenas a norma brasileira estabelece um limite para o cobalto de 10 mg kg⁻¹, que foi ultrapassado em uma amostra. Os baixos níveis de cobalto deste trabalho poderiam ser um reflexo da adaptação dos plásticos oxi-biodegradáveis para o padrão brasileiro nos últimos anos. Concentrações de cádmio, mercúrio e selênio estiveram abaixo dos limites de detecção em todas as amostras. Estes limites de detecção estão abaixo dos limites aceitáveis estabelecidos pela ABNT NBR 15448-2:2008 e EN 13432:2000, como mostrado na Tabela 5.

A Tabela 7 mostra as concentrações de As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Na, Sb, Sc, Zn e W em amostras de plástico de sacolas oxi-biodegradáveis coloridas. As sacolas coloridas apresentam o mesmo comportamento das sacolas brancas no que se refere às concentrações de cálcio, sódio, zinco e cobalto, por exemplo (Tabela 5). No entanto, é notável a diferença nas concentrações de outros elementos químicos ocasionada pelo uso de corantes e pigmentos.

Bário aparece nas amostras de cor azul, verde e vermelha, sendo que nas vermelhas as concentrações foram maiores que 600 mg kg⁻¹, indicando o uso de um corante vermelho à base de bário. Em uma das sacolas azuis, ferro encontra-se em concentração de 404 mg kg⁻¹, cerca de dez vezes maior que na maioria das amostras brancas e coloridas. Na mesma amostra, a concentração de molibdênio é de 96,6 mg kg⁻¹ enquanto a de tungstênio é de 355 mg kg⁻¹. Ressalta-se que o corante azul de ferro é comumente utilizado na indústria de plásticos.

Molibdênio, cujo limite máximo estipulado pela norma ABNT NBR 15448-2:2008 é de 1 mg kg⁻¹, foi encontrado em concentrações maiores que as permitidas nas quatro amostras em que foi detectado, sendo que na amostra azul já citada tal limite foi ultrapassado em mais de noventa vezes. Corantes à base de molibdato de chumbo são utilizados em plásticos e sua coloração varia do vermelho amarelado ao vermelho azulado.

Cromo excede o limite de 50 mg kg⁻¹ estabelecido pela ABNT em duas amostras, sendo que a alta concentração deste elemento na amostra amarela devese, provavelmente, ao uso de um pigmento à base de cromo. Concentrações de cádmio, mercúrio e selênio estiveram abaixo dos limites de detecção em todas as amostras. Nota-se que, em algumas amostras, o limite de detecção de cádmio é relativamente mais alto, fato este devido à interferência espectral do tungstênio.

Esses valores diferenciados das concentrações de cromo, ferro, molibdênio e tungstênio demonstram as variadas composições que os corantes e pigmentos utilizados em plásticos podem ter. É importante ressaltar que os elementos químicos presentes nos pigmentos e corantes dos plásticos biodegradáveis serão depositados no ambiente em que o plástico for descartado, em aterros ou ambientes naturais, durante a degradação do material, gerando, assim, possíveis impactos.

Elemento	Oxi-Color1 (Amarela)	Oxi-Color2 (Verde)	Oxi-Color3 (Verde)	Oxi-Color4 (Vermelha)	Oxi-Color5 (Vermelha)	Oxi-Color6 (Azul)	Oxi-Color7 (Azul)	Limite estabelecido pela ABNT
As	$0,15 \pm 0,03$	0,13 ± 0,05	$0,35 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,04$	3,64 ± 0,27	0,43 ± 0,12	0,36 ± 0,05	5
Ва	<15,0	$38,4 \pm 3,8$	13,6 ± 3,3	693 ± 46	625 ± 42	$32,5 \pm 0,3$	26,1 ± 0,2	
Br	$0,26 \pm 0,07$	$3,68 \pm 0,24$	$0,20 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,29$	$0,68 \pm 0,06$	
Ca	26200 ± 1600	19000 ± 1750	8490 ± 850	29700 ± 2140	18700 ± 2470	26900 ± 2600	3980 ± 875	
Cd	<0,052	< 0,64	< 0,70	< 0,76	<0,72	< 2,34	<0,73	0,5
Co	$7,07 \pm 0,03$	$0,038 \pm 0,008$	$0,084 \pm 0,008$	0,075 ± 0,014	< 0,0015	$0,104 \pm 0,012$	$0,025 \pm 0,005$	10
Cr	$63,6 \pm 3,3$	$3,19 \pm 0,45$	$1,12 \pm 0,35$	$1,82 \pm 0,40$	$1,66 \pm 0,33$	$2,53 \pm 0,35$	52,2 ± 4,1	50
Fe	$73,0 \pm 6,9$	61,6 ± 4,6	$38,4 \pm 4,2$	$44,5 \pm 6,7$	$35,4 \pm 4,3$	404 ± 24	$46,5 \pm 4,5$	
Hg	<0,0045	<0,033	<0,038	< 0,053	<0,039	< 0,042	<0,034	0,5
Мо	< 0,03	1,17 ± 0,28	$7,58 \pm 0,77$	$6,0 \pm 0,6$	<0,05	96,6 ± 11,9	10,1 ± 1,2	1
Na	118 ± 8	$69,3 \pm 6,7$	96,1 ± 8,6	57,9 ± 6,0	57,8 ± 5,9	$63,6 \pm 5,5$	$30,1 \pm 2,7$	
Sb	$7,14 \pm 0,59$	$8,43 \pm 0,96$	$0,35 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,04$	< 0,032	
Se	< 0,44	< 0,22	< 0,25	<0,34	$0,79 \pm 0,10$	< 0,27	< 0,22	0,75
Zn	268,6 ± 1,3	$72,5 \pm 4,9$	107 ± 7	116,6 ± 8,4	305,7 ± 19,6	123,7 ± 8,7	$64,0 \pm 3,8$	150
w	$0,56 \pm 0,05$	0,81 ± 0,06	12,7 ± 0,6	5,78 ± 0,30	1,52 ± 0,09	355 ± 18	21,5 ± 1,1	

Tabela 7 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis coloridas



Figura 21 – Gráficos de controle de Shewhart (2σ) das concentrações (mg kg⁻¹) de As, Ca, Cr, Co, Fe, Sb e Zn nas amostras de sacolas oxi-biodegradáveis analisadas

Aplicou-se o teste F (ANOVA) ao conjunto de sacolas oxi-biodegradáveis em relação aos elementos químicos As, Ca, Cr, Co, Fe, Sb e Zn e verificou-se que há significativa diferença entre essas amostras em um nível de confiança de 99,99 % (p<0,0001 para todos os elementos químicos). Isto comprova que não há homogeneidade entre as amostras.

A Figura 21 apresenta os gráficos de controle de Shewhart (2o) referentes às concentrações dos elementos As, Ca, Cr, Co, Fe, Sb e Zn nas amostras de plásticos oxi-biodegradáveis analisadas. Por meio da Figura 21, é possível observar mais claramente a heterogeneidade das amostras de plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis. As concentrações de As, Cr, Co, Fe e Sb tendem a um valor médio e apresentam poucos pontos amostrais discrepantes, não aleatórios. Por outro lado, os elementos Ca e Zn se distribuem de forma aleatória; o cálcio, por exemplo, possui exatamente nove pontos amostrais acima da média e oito abaixo da média, o que demonstra a aleatoriedade na concentração desse elemento.

Das análises MANOVA, pode-se concluir novamente que há diferenças altamente significativas (p<0,01) entre as amostras para todos os elementos. Também são interessantes as correlações residuais significativas (≥90 % de confiança) entre alguns elementos: As com Ca; As com Co; Ca com Zn (p<0,01); Cr com Fe (p<0,05); Cr com Sb; Cr com Co. As correlações entre As e Ca e Zn e Ca indicam que os elementos As e Zn são contaminantes provenientes da aditivação com cargas minerais.

A análise de clusters das amostras oxi-biodegradáveis (Figura 22), considerando todos os elementos químicos determinados, colocou em um grupo cinco amostras brancas e uma verde e no outro grupo misturou brancas, transparentes e as demais coloridas. Não ficaram separadas as coloridas das não coloridas.

A análise de clusters apenas das amostras coloridas (Figura 23) colocou as duas amostras vermelhas em um grupo e o restante das amostras em outro grupo, sendo que deste grupo foi criado um subgrupo com quatro amostras de cores variadas e outro subgrupo apenas com uma amostra azul. As concentrações de Ba são responsáveis pela separação das amostras vermelhas no cluster, enquanto a concentração de tungstênio e molibdênio separou a amostra azul, como indicado pela figura 24.



Figura 22 – Análise de cluster das amostras de plásticos oxi-biodegradáveis



Figura 23 – Gráficos de controle de Shewhart (2σ) das concentrações (mg kg⁻¹) de W, Mo e Ba nas amostras de sacolas oxi-biodegradáveis coloridas analisadas



Figura 24 – Análise de clusters das amostras de plásticos oxi-biodegradáveis coloridas

A Tabela 8 mostra as concentrações de As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, K, Na, Sb, Sc, Ta e Zn obtidos por INAA em três amostras de plástico de sacolas compostáveis, feitas de amido.

Elemento	Amido1	Amido2	Amido3	Limite estabelecido pela ABNT
As	< 0,017	$0,55 \pm 0,05$	$3,48 \pm 0,20$	5
Br	$0,21 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	
Ca	610 ± 60	19700 ± 1140	8340 ± 500	
Cd	<0,17	< 0,51	< 0,33	0,5
Co	$0,023 \pm 0,002$	0,14 ± 0,01	$0,019 \pm 0,004$	10
Cr	$0,4 \pm 0,2$	$7,64 \pm 0,66$	$0,4 \pm 0,2$	50
Fe	17,5 ± 2,5	$25,3 \pm 4,4$	9,7 ± 1,3	
Hg	<0,010	< 0,052	<0,017	0,5
К	$14,2 \pm 5,7$	< 22	21,6 ± 7,6	
Na	44,5 ± 2,2	$59,3 \pm 3,5$	31,3 ± 1,2	
Sb	<0,014	0,15 ± 0,02	$0,25 \pm 0,03$	
Sc	$0,0022 \pm 0,0002$	0,15 ± 0,01	$0,039 \pm 0,02$	
Se	< 0,06	< 0,32	< 0,10	0,75
Та	$0,025 \pm 0,003$	1,66 ± 0,14	$0,45 \pm 0,04$	
Zn	$11,8 \pm 0,5$	226 ± 11	$3,0 \pm 0,2$	150

Tabela 8 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em plásticos de sacolas compostáveis, de amido

É possível notar nas sacolas de amidos que o cálcio, novamente, é o elemento mais abundante, indicando o uso de cargas minerais também nos plásticos dessas sacolas. Ferro se encontra em concentrações relativamente menores que as encontradas em plásticos oxi-biodegradáveis. Zinco encontra-se em concentração mais alta apenas em uma amostra, enquanto nas outras duas as concentrações são menores que nos plásticos oxi-biodegradáveis. Diferenças nas concentrações de ferro e zinco indicam que os plásticos das sacolas de amido recebem menos ou diferentes tipos de aditivos se comparados aos oxi-biodegradáveis.

4.2.2.2. Plásticos não processados

A Tabela 9 apresenta as concentrações e incertezas relativas obtidas nas análises das amostras de plásticos que não passaram por processamento, isto é, as amostras de plásticos que se encontravam na forma de pó ou grânulos. Estão incluídas nestas análises as amostras de polietileno (PE), blenda de polietileno e amido termoplástico (PE/TPS), poli(ε-caprolactona) (PCL), poli(ácido lático) (PLA), poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), com 6,2 % de HV e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), com 18 % de HV.

Nota-se que muitos elementos químicos foram sequer detectados nas análises desses polímeros. Os elementos detectados, por sua vez, encontram-se em baixas concentrações, como é possível ver nos casos do sódio e do zinco. Isto indica que o processamento e a aditivação são responsáveis pela existência de outros elementos nos plásticos, como observado nas análises das sacolas de amido e oxi-biodegradáveis. As baixas concentrações de elementos químicos tóxicos e não tóxicos nos plásticos biodegradáveis PE/TPS, PCL, PLA, PHB e PHBV também indicam que estes podem ser utilizados de forma segura em embalagens, na agricultura e em produtos hospitalares, desde que se evitem os aditivos que contêm elementos químicos tóxicos e outras substâncias perigosas.

								Limite
Elemento	PE	PE/TPS	PCL	PLA	PHB	PHBV 6,2% de HV	PHBV 18% de HV	estabelecido
		0.040	0.040	0.044	0.001		0.040	
AS	< 0,033	< 0,013	< 0,012	< 0,011	< 0,024	< 0,020	< 0,019	5
Br	< 0,039	< 0,013	$0,063 \pm 0.007$	$0,049 \pm 0,007$	0,11 ± 0,01	< 0,020	0,068 ± 0,011	
Ca	< 401	< 224	< 215	<182	< 340	< 320	< 305	
Со	< 0,009	< 0,005	$0,014 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,002$	0,012 ± 0,002	$0,009 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,003$	10
Cr	< 0,71	< 0,19	< 0,12	< 0,17	$0,59 \pm 0,40$	$0,65 \pm 0,36$	$3,7 \pm 0,4$	50
Fe	< 4,0	3,4 ± 1,1	< 0,15	< 1,8	$20,9 \pm 2,0$	6,5 ± 1,3	$22,4 \pm 2,4$	
Hg	< 0,01	< 0,005	< 0,005	<0,005	< 0,01	< 0,009	< 0,01	0,5
К	< 13,2	< 11,0	< 10,6	< 8,7	<16,5	< 15,0	< 15,3	
Na	$2,2 \pm 0,3$	18,0 ± 2,9	$0,22 \pm 0,09$	17,4 ± 2,8	8,73 ± 0,96	11,0 ± 1,2	$8,9 \pm 0,9$	
Sb	< 0,034	< 0,014	< 0,012	$0,059 \pm 0,005$	< 0,02	< 0,020	< 0,016	
Sc	0,0018 ±0,0003	< 0,0018	< 0,0002	< 0,0002	0,0013 ± 0,0003	< 0,0007	< 0,0012	
Se	< 0,07	< 0,029	< 0,024	< 0,029	< 0,065	< 0,058	< 0,064	0,75
Та	$0,023 \pm 0,004$	< 0,004	< 0,003	< 0,003	< 0,006	< 0,006	< 0,004	
Zn	$1,5 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,8$	$0,10 \pm 0,06$	0,18 ± 0,6	1,86 ± 0,18	$4,66 \pm 0,34$	$6,69 \pm 0,37$	150

Tabela 9 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em plásticos não processados

PE = polietileno PE/PTS = polietileno/amido termoplástico PCL = poli(ε-caprolactona)

PLA = poli(ácido lático)

PHB = poli(hidroxibutirato)

PHBV = poli(hidroxibutirato-co-valerato)

4.3. Análises por fluorescência de raios X

4.3.1. Análise dos padrões e curva de sensibilidade

A Tabela 10 apresenta os dados referentes à análise dos padrões de filme fino produzidos pela MicroMatter/USA, contendo quantidades conhecidas dos elementos K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Sr e Pb. A partir das taxas de contagem e da concentração dos padrões foi possível calcular a sensibilidade para estes elementos.

Elemento	Número atômico (Z)	Contagem	Tempo de aquisição [s]	Taxa de contagem [cps]	Concentração do padrão [µg cm ⁻²]	Sensibilidade [cps µg ⁻¹ cm²]
к	19	14711	500	29,422	26,7	1,102
Ca	20	26047	500	52,094	30,9	1,686
Sc	21	15022	300	30,044	21,9	1,372
Ti	22	40130	300	133,767	43,3	3,089
Mn	25	89532	200	447,667	60,0	7,461
Fe	26	90106	200	450,530	49,5	9,102
Cu	29	149567	200	747,835	42,3	17,679
Zn	30	64003	200	320,015	16,2	19,754
Se	34	314056	200	1570,280	49,5	31,723
Sr	38	248551	200	1242,755	32,7	38,005
Pb Lα	82	232484	300	774,947	48,3	16,044
Pb Lβ	82	200872	300	669,573	48,3	13,863

Tabela 10 – Análises dos padrões de calibração por EDXRF

A Figura 24 mostra a sensibilidade em função do número atômico. Nota-se que o comportamento desta função ajusta-se ao de uma função logística.



Figura 25 – Sensibilidade em função do número atômico

Como nem todos os elementos químicos estão presentes nos padrões, foram calculadas as sensibilidades destes elementos a partir do gráfico da Figura 25. Por meio do ajuste à função logística, foi obtida a Equação 6, que explica de forma satisfatória o comportamento do gráfico ($R^2 = 0.9987$).

$$S = 44,558 + \frac{0,203 - 44,558}{1 + \left(\frac{Z}{30,659}\right)^{8,286}}$$
(6)

A Tabela 11 apresenta os valores de sensibilidade calculados a partir da Equação 6 para alguns dos elementos químicos de interesse.

Elemento	Número atômico (Z)	Sensibilidade calculada [cps µg ⁻¹ cm²]
V	23	5,047
Cr	24	6,285
Со	27	13,024
Ni	28	15,888
As	33	31,779
Br	35	33,458

Tabela 11 – Sensibilidades calculadas para V, Cr, Co, Ni, As e Br

4.3.2. Avaliação da qualidade analítica com material de referência certificado

A Tabela 12 apresenta os resultados da concentração superficial dos elementos químicos determinados no material de referência certificado SRM 2783 Air particulate on filter media, e suas respectivas incertezas.

Para avaliação da qualidade do procedimento analítico foram também calculados os valores de diferença padrão E_n , de acordo com a norma ISO 13528:2005.

Elemento	Valor Obtido [µg cm⁻²]	Valor Certificado [µg cm⁻²]	En
Ca	1,351 ± 0,096	1,325 ± 0,171	0,1
Ti	0,184 ± 0,022	0,150 ± 0,024	1,0
Mn	0,034 ± 0,010	$0,032 \pm 0,001$	0,2
Fe	2,816 ± 0,031	2,66 ± 0,16	1,0
Cu	0,044 ± 0,004	0,041 ± 0,004	0,5
Zn	0,200 ± 0,010	0,180 ± 0,013	1,2
Pb Lα	0,035 ± 0,005	0,032 ± 0,005	0,4
Pb Lβ	0,035 ± 0,013	0,032 ± 0,005	0,2

Tabela 12 – Concentrações e incertezas expandidas (µg cm⁻²) obtidas e certificadas dos elementos químicos no material de referência certificado SRM 2783 Air particulate on filter media

Pode-se observar na Tabela 12 que os resultados obtidos têm concordância com os valores certificados. Pelo critério dos valores E_n, cinco elementos apresentaram resultados satisfatórios e apenas três resultados foram insatisfatórios: titânio, ferro e zinco.

4.3.3. Análise das amostras de plásticos oxi-biodegradáveis

A Tabela 13 apresenta as concentrações de Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn e Pb obtidos por EDXRF em dez amostras de plástico de sacolas oxi-biodegradáveis já analisadas por INAA. As amostras da Tabela 13 incluem apenas as partes das sacolas sem impressões. Essas amostras incluem sacolas brancas, predominantes nos supermercados, e apenas uma amostra de sacola transparente e uma amarela.

As concentrações, assim como na análise por ativação neutrônica, diferem substancialmente de amostra para amostra e de elemento para elemento, variando de mg kg⁻¹ de g kg⁻¹.

Cálcio e titânio são os elementos químicos com as concentrações mais elevadas. O cálcio, como já comentado, está relacionado com a adição de cargas minerais, principalmente carbonato de cálcio. O titânio é utilizado como pigmento branco e para dar opacidade aos plásticos. Das amostras analisadas por XRF, apenas a amostra Oxibio9, transparente, apresenta concentrações mais baixas de titânio, zinco e cálcio (não detectado).

As concentrações de ferro se mostram mais uma vez altas, indicando que os aditivos pró-degradantes utilizados nestes plásticos são compostos deste elemento. Manganês, outro elemento utilizado em aditivos pró-degradantes, esteve abaixo do limite de detecção de 11 mg kg⁻¹ em todas as amostras analisadas, corroborando a ideia de que o aditivo seja uma molécula à base de ferro. O limite de detecção para o Mn foi estimado pela Equação 4 por meio da análise em triplicata de três amostras de sacolas oxi-biodegradáveis.

A amostra Oxi-Color1, amarela, é a única que possui concentrações detectáveis de cromo e chumbo. A presença desses dois elementos numa mesma amostra de cor amarela indica o uso do pigmento amarelo cromato de chumbo, PbCrO₄. Os valores obtidos para estes dois elementos estão além dos limites aceitáveis estabelecidos pela norma ABNT NBR 15448-2:2008.

Elemento	Oxibio1	Oxibio2	Oxibio4	Oxibio5	Oxibio6	Oxibio7	Oxibio8	Oxibio9 (Transparente)	Oxibio10	Oxi-Color1 (Amarela)	Limite estabelecido pela ABNT
Са	9108 ± 163	11031 ± 722	17339 ± 260	31288 ± 1194	3590 ± 150	17867 ± 229	22754 ± 887	ND	2152 ± 71	26023 ± 278	
Ti	18037 ± 335	15194 ± 102	15100 ± 200	19690 ± 184	14952 ± 253	23339 ± 159	8264 ± 169	154,3 ± 11,5	26914 ± 164	3541 ± 44	
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	65,4 ± 7,1	50
Fe	124,8 ±	$150,2 \pm 9,2$	274,1 ± 6,8	120,6 ± 7,7	$98,6 \pm 3,3$	134,4 ± 21,9	101,8 ± 1,6	$73,0 \pm 7,3$	$82,0 \pm 9,0$	155,1 ± 9,1	
Cu	ND	$9,2 \pm 3,3$	ND	$8,0 \pm 2,2$	ND	$4,9 \pm 2,9$	6,6 ± 1,3	$6,7 \pm 1,5$	ND	$9,7 \pm 3,6$	50
Zn	109,5 ± 7,7	101,2 ± 9,9	$540,2 \pm 9,4$	115,9 ± 3,3	$60,6 \pm 0,2$	220,7 ± 10,2	$78,9 \pm 3,8$	$47,4 \pm 2,0$	138,7 ± 1,9	$254,2 \pm 5,0$	150
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	259,4 ± 20,3	50

Tabela 13 – Concentrações e incertezas expandidas (mg kg⁻¹) dos elementos químicos em plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis obtidas por EDXRF

* ND = Não detectado

4.3.4. Comparação das técnicas INAA e XRF

A Tabela 14 apresenta uma comparação entre os valores obtidos das análises de três amostras de plásticos oxi-biodegradáveis por INAA e por XRF.

	Oxib (brar	nio2 nca)	Oxil (bra	bio5 nca)	Oxi-Color1 (amarela)		
Elemento	INAA	XRF	INAA	XRF	INAA	XRF	
As	0,38 ± 0,03	-	0,53 ± 0,04	-	0,15 ± 0,03	-	
Br	0,12 ± 0,02	-	0,10 ± 0,02	-	$0,26 \pm 0,07$	-	
Ca	10700 ± 700	11031 ± 722	29500 ± 1600	31288 ± 1194	26200 ± 1600	26023 ± 278	
Cd	< 0,19	-	< 0,24	-	< 0,55	-	
Co	$0,40 \pm 0,02$	-	0,06 ± 0,01	-	$7,07 \pm 0,03$	-	
Cr	$3,40 \pm 0,44$	-	$2,67 \pm 0,37$	-	$63,6 \pm 3,3$	65,4 ± 7,1	
Cu	-	9,2 ± 3,3	-	-	-	$9,7 \pm 3,6$	
Fe	$46,3 \pm 3,4$	150,2 ± 9,2	52,7 ± 5,1	$120,6 \pm 7,7$	$73,0 \pm 6,9$	155,1 ± 9,1	
Hf	0,11 ± 0,01	-	$0,28 \pm 0,02$	-	$0,05 \pm 0,01$	-	
Hg	< 0,035	-	< 0,046	-	< 0,069	-	
К	$24,5 \pm 5,2$	-	$43,9 \pm 7,0$	-	162 ± 16	-	
La	$0,044 \pm 0,004$	-	0,081 ± 0,007	-	$0,084 \pm 0,008$	-	
Na	29,1 ± 1,7	-	51,0 ± 3,1	-	118 ± 8	-	
Pb	-	-	-	-	-	$259,4 \pm 20,3$	
Sb	0,16 ± 0,01	-	$0,45 \pm 0,04$	-	$7,14 \pm 0,59$	-	
Sc	$0,049 \pm 0,002$	-	$0,066 \pm 0,003$	-	$0,024 \pm 0,002$	-	
Se	< 0,22	-	< 0,30	-	< 0,44	-	
Та	$0,29 \pm 0,02$	-	2,12 ± 0,16	-	$0,39 \pm 0,03$	-	
Ti	-	15194 ± 102	-	19690 ± 184	-	3541 ± 44	
Zn	99,7 ± 4,7	$101,2 \pm 9,9$	119,8 ± 6,6	115,9 ± 3,3	268,6 ± 1,3	$254,2 \pm 5,0$	

Tabela 14 – Comparação das concentrações de elementos químicos em plásticos de sacolas oxi-biodegradáveis obtidas por INAA e XRF

Nota-se que dentre os elementos químicos determinados por ambas as técnicas há boa concordância entre os valores de cálcio, cromo e zinco, porém grande diferença entre os valores de ferro. As análises por INAA foram mais abrangentes em número de analitos que as análises por XRF, mesmo assim, as técnicas se complementaram. Dados levantados por XRF sobre os elementos titânio e chumbo supriram importantes lacunas da INAA.

5. CONCLUSÕES

As análises químicas dos plásticos das sacolas oxi-biodegradáveis por INAA e XRF demonstraram a presença de vários elementos químicos, incluindo elementos tóxicos, que não fazem parte da matriz de polímero. Os elementos As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Na, Mo, Pb, Sb, Sc, Ta, Ti, Zn e W foram determinados nas amostras de sacolas oxi-biodegradáveis em uma ampla variedade de concentrações.

O cálcio, o potássio e o zinco estão presentes em altas concentrações devido aos aditivos e cargas minerais, principalmente carbonato de cálcio, como indicado pelas bandas de absorção do íon carbonato nas análises de infravermelho (FTIR). O titânio está presente em altas concentrações nas sacolas brancas e coloridas, pois confere cor e opacidade a estes plásticos.

As baixas concentrações de cobalto encontradas na maioria das sacolas oxibiodegradáveis indicam que os aditivos usados como pró-degradantes nestes plásticos baseiam-se em outros metais, provavelmente ferro, como evidenciado também pela análise de uma amostra de um aditivo pró-degradante.

Os valores obtidos para os elementos químicos nas sacolas oxibiodegradáveis brancas ou transparentes estavam dentro dos limites aceitáveis, com exceção de zinco e cobalto em algumas amostras, em relação ao padrão brasileiro ABNT NBR 15448-2:2008 para polímeros biodegradáveis. No caso das sacolas oxibiodegradáveis coloridas, os limites estabelecidos pela ABNT foram excedidos para zinco, cromo, molibdênio e chumbo em algumas amostras. Os resultados indicam que os plásticos oxi-biodegradáveis estudados não são potenciais poluentes do meio ambiente quando livres de corantes e pigmentos.

Análises estatísticas das concentrações de elementos químicos nas sacolas oxi-biodegradáveis demonstraram que os plásticos utilizados nessas sacolas diferem significativamente entre si (p<0,0001 para todos os elementos químicos). Essa diversidade de elementos em várias concentrações sugere, portanto, falta de padronização e critério no uso de aditivos durante a fabricação desses plásticos oxibiodegradáveis.

As análises por FTIR dos plásticos das sacolas de amido indicaram que este material é formado pela blenda de amido termoplástico (TPS) e polietileno (PE). Os elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, Hf, K, La, Na, Sb, Sc, Ta e Zn foram determinados nessas amostras por INAA. Em relação aos limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 15448-2:2008, apenas o zinco foi encontrado em concentração acima do valor recomendado em uma amostra. Os valores das concentrações de ferro são mais baixos nessas amostras se comparadas aos plásticos oxi-biodegradáveis, indicando que o ferro tem papel na oxi-biodegradação.

As análises dos plásticos não processados por INAA demonstraram que estes materiais, antes de receberem aditivos, estão praticamente livres de elementos químicos que não pertencem à cadeia do polímero. Isto é válido tanto para polímeros sintéticos derivados do petróleo, como polietileno (PE) е poli(ε -caprolactona) (PCL), quanto para os polímeros de fontes naturais, como poli(ácido lático) (PLA), poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), bem como para a blenda de polietileno e amido termoplástico (PE/TPS). Tais resultados comprovam que estes plásticos podem ser utilizados de forma segura em embalagens, na agricultura e em produtos hospitalares, desde que se evitem os aditivos que contêm elementos químicos tóxicos e outras substâncias perigosas.

Foi comprovada a viabilidade do uso da análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) para a caracterização química de plásticos tanto na forma de pó e grânulos, quanto na forma de filmes finos. A fluorescência de raios X (XRF) se mostrou útil para a determinação de elementos químicos não abrangidos por INAA, como o chumbo, e como técnica complementar na análise dos plásticos que se encontram na forma de filmes finos. Ambas as técnicas se mostraram vantajosas por dispensarem os difíceis procedimentos de dissolução dos plásticos.

REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Macromolecular architecture – nature as a model for degradable polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, London, v. 33, p. 1565-1570, 1996.

ALFASSI, Z.B. **Chemical analysis by nuclear methods.** New York: John Wiley & Sons, 1994. 556p.

ALMEIDA, E.; CAVAGIS, A.D.M.; MENEGÁRIO, A.A. NASCIMENTO FILHO, V.F. Elemental evaluation in plastic garbage bags purchased from local markets in Piracicaba, São Paulo State, using the EDXRF technique. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, 2011, Recife. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEN, 2011. Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/050/43050691.pdf.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, London, v.47, p.89-144, 1998.

AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.36, p.1015–1049, 2011.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Chemical principles**: the quest for insight. New York: W. H. Freeman, 2009. 1024p.

BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k₀ standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.245, n.1, p.217-222, 2000.

BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N. Quantu- design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized INAA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Budapest, v.257, n.3, p.577-582, 2003.

BICHINHO, K.; PIRES, G.P.; STEDILE, F.C.; SANTOS, J.H.Z.; WOLF, C.R. Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.60, p.599-604, 2005.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. (Ed.). **Starch**: properties and potentials.New York: John-Wiley, 1987. cap. 2.

BODE, P.; FERNANDES, E.A.N.; GREENBERG, R.R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Budapest, v.245, n.1, p.109-114, 2000.
BODE, P.; GREENBERG, R.R.; FERNANDES, E.A.N. Neutron Activation Analysis: A primary (ratio) method to determine si-traceable values of element content in complex samples. **Chimia**, Zurick, v.63, n.10, p.678-680, 2009.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES - BIPM. Consultative Committee for amount of substance: metrology in chemistry - CCQM. In: MEETING OF THE COMMITTEE FOR WEIGHTS AND MEASURES, 13., 2007, Sèvres. Sèvres, 2007. p.7-9.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES - BIPM. International vocabulary of metrology. Basic and General Concepts and Associated Terms - VIM. 3. ed. Sèvres: JCGM 200, 2008. 90p.

CALLISTER W.D.; RETHWISCH D.G. **Materials science and engineering**: an introduction. New York: John Wiley and Sons, 2009. 992p.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, G.Q. Polyhydroxyalkanoates. In: SMITH, R. (Ed.). **Biodegradable polymers** for industrial applications. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. p. 32-56.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: MEYERS, R.A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p.10815-10837.

COLTRO, L.; GASPARINO, B.F.; QUEIROZ, G.C. Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. **Polímeros,** São Carlos, v.18, n.2, p.119-125, 2008.

CORDEBELLO, F.S. Polímeros do futuro – tendências e oportunidades: palestras técnicas (II). **Polímeros**, São Carlos, v.13, n.1, p.e4-e43, 2003.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, São Carlos, v.15, n.4, p. 268-273, 2005.

DE CORTE, F. The standardization of standardless NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.248, n.1, p.13-20, 2001.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron Activation Analysis**. London: Wiley-Interscience, 1972. 834p.

EHMANN, W.D.; VANCE, D.E. **Radiochemistry and nuclear methods of analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 531p.

FLEMMING, H.C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polimeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.59, p.309-315, 1998.

FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.811-816, 2006.

FRANÇA, E.J. A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos. 2006. 362p. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FRANÇA, E.J.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.257, n.1, p.113-115, 2003.

GREENBERG, R.R.; BODE, P.; FERNANDES, E.A.N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.66, p.193–241, 2011.

HAGE JUNIOR, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v.8, n.2, p.6-9, 1998.

HALLEY, P.J. Thermoplastic starch biodegradable polymers. In: SMITH, R. (Ed.). **Biodegradable polymers for industrial applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. p. 140-162.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**. Vienna: IAEA, 1990. 251p. (TECDOC, 564).

JAIN, R.A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. **Biomaterials**, Guildford, v.21, p.2475-2490, 2000.

JÉRÔME, R.; LECOMTE, P. New developments in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerisation. In: SMITH, R. (Ed.). **Biodegradable polymers for industrial applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2005. p. 77-106.

KANZIZ, M. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy for monitoring and determining the degree of crystallization of polyhydroxyalkanoates (PHAs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v.388, p.1207-1213, 2007.

KRZAN A. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.91, p.2819-2833, 2006.

LEE, S.Y.; CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligeneslatus*. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.59, p.387-393, 1998.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NACA-SAUCEDO, J.E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, Oxford, v.73, n.4, p.429-442, 2008.

MOTTA, A.C.; DUEK, E.A.R. Síntese, caracterização e degradação "in vitro" do Poli(L-ácido láctico). **Polímeros**, São Carlos, v.16, n.1, p. 26-32, 2006.

NOMURA, D.H.; MATEUS, S.F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.244, p.61–65, 2000.

OJEDA, T.M.F.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.94, p.965–970, 2009.

PARK, K.; KANG, N. Neutron activation analysis of mass fractions of toxic metals in plastic.**Talanta**, London, v.73, p.791-794, 2007.

PERUZZO. F.M.; CANTO. E.L. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo:Moderna, 2002. 584p.

PRADELLA, J.G.C. **Biopolímeros e intermediários químicos**. São Paulo: Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial, 2006. 119p.(Relatório Técnico, 84/396-205).

ROCHA, R.C.S.; PEREIRA, F.S.; TACIRO, M.K.; RODRIGUES, M.F.A.; PRADELLA, J.G.C. Controle da biossíntese de poli-hidroxialcanoatos bacterianos através do fluxo de substratos. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.1, p.53-55, 2007.

ROSA, D.S. Biodegradability of thermally aged PHB, PHB-V, and PCL in soil compostage. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v.12, n.4, p.239-245, 2004.

SANTOS, M.C.; NOBREGA, J.A.; CADORE, S. Determination of Cd, Cr, Hg and Pb in plastics from waste electrical and electronic equipment by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision-reaction interface technology. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 190, n. 1-3, p. 833-839, 2011.

SARAZIN, P.; ROY, X.; FAVIS, B. D. Controlled preparation and properties of porous poly(L-lactide) obtained from a co-continuous blend of two biodegradable polymers. **Biomaterials**, Guildford, v.25, p.5965-5978, 2004.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers.** 6.ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.

SHAH, A.A. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 26, p. 246-265, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Principles of instrumental analysis**. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, 2007. 1056p.

SOARES, E.P.; NUNES, E.C.D.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Caracterização de polímeros e determinação de constituintes inorgânicos em embalagens plásticas metalizadas. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 3, p. 206-212, 2002.

STUART, B. Infrared spectroscopy fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, 2004. 203p.

WAHEED, S.; RAHMAN, S.; HUSNAIN, S.M.; SIDDIQUE, N. Hazardous and other element characterization of new and used domestic plastic food containers using INAA and AAS. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.292, n.3, p.937-945, 2011.

WILES, D.M. Oxo-biodegradable polyolefins. In: SMITH, R. (Ed.). **Biodegradable polymers for industrial applications**.1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2005. p. 437-450.

ZAGAR, E. Sequence distribution in microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) co-polyesters determined by NMR and MS. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v.7, n.7, p.2210-2216, 2006.

ZHANG, J.F.; SUN, X. Poly(lactic acid)-based bioplastics. In: SMITH, R. (Ed.). **Biodegradable polymers for industrial applications**. 1.ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2005. p.251-288.

ZINI, J.; FERREIRA, J.C.; CARVALHO, F.M.S.; BUSTILLOS, J.O.W.V.; SCAPIN, M.A.; SALVADOR, V.L.R.; ABRÃO, A. Estudo de metais e de substâncias tóxicas em brinquedos. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.4, p. 833-838, 2009.