

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido  
por laser (LIBS) para a determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em  
brinquedos*

**Quienly Godoi\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS,  
área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Dr. Francisco José Krug**

**\*Bolsista FAPESP (Processo: 2007/01052-3)**

**São Carlos - SP**  
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G588ae

Godoi, Quienly.

Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos / Quienly Godoi. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

141 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química analítica. 2. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser. 3. Brinquedos. 4. Polímeros. 5. Elementos potencialmente tóxicos. 6. Quimiometria. I. Título.

CDD: 543 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Quienly Godoi**, realizada em 17 de novembro de 2010:*



---

Prof. Dr. Francisco José Krug



---

Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



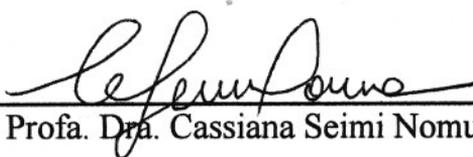
---

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega



---

Dra. Leda Coltro



---

Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura

*Pouco importa o julgamento dos outros.*

*Os seres são tão contraditórios que é impossível*

*atender às suas demandas, satisfazê-los.*

*Tenha em mente simplesmente ser autêntico e verdadeiro...*

*(Dalai Lama)*

*O valor do homem é determinado,*

*em primeira linha, pelo grau e pelo sentido em*

*que se libertou do seu ego.*

*(Albert Einstein)*

*Os homens perdem a saúde para ganhar dinheiro,*

*depois perdem dinheiro para recuperar a saúde. (...)*

*e vivem como se nunca fossem morrer*

*e morrem como se nunca tivessem vivido.*

*(Dalai Lama)*

## AGRADECIMENTOS

À DEUS...

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug, pela orientação, enorme paciência, por todos os valiosos ensinamentos, exemplos de vida e amizade.

Aos meus amados pais João e Francisca pela vida, amor, incentivo, apoio e ensinamentos de vida que contribuíram para que eu chegasse até aqui.

A minha querida irmã Dyeyla, pelo amor, carinho, incentivo e apoio.

Ao meu amado marido Fábio, por todo amor, carinho, dedicação, incentivo, companheirismo, apoio, paciência, união....

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) pelo apoio institucional e facilidades oferecidas.

Ao Flávio pela amizade, incentivo, colaboração e longas discussões para enriquecimento deste trabalho.

À Iolanda (Tataaaaa) pelos valiosos ensinamentos, amizade, paciência e maravilhosa convivência.

À Lilian C. Trevizan Felipe pela amizade, incentivo e colaboração neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pela sugestão da parte “Classificação de brinquedos” deste trabalho e pela ajuda e colaboração para desenvolvê-lo.

À Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira por permitir o uso do ICP OES para as análises das amostras e também a todo pessoal do laboratório de química da Embrapa Pecuária Sudeste.

Ao Prof. Dr. José A. M. Agnelli pela colaboração.

À Marcela pela amizade, incentivo e maravilhosa convivência.

À Waleska pela amizade, carinho e maravilhosa convivência.

À Priscila pela amizade, incentivo e valiosos ensinamentos em nossas longas conversas.

À minha madrinha e amiga Lúcia, pelo carinho, amizade e incentivo.

À Daniele pela amizade, confiança e incentivo. Ao Gabriel e Rafael (meu afilhado) por todo carinho e força que me dão simplesmente ao lembrar seus rostinhos.

A todos os meus colegas de trabalho (Flávio, Marcos, Lidiane, Kennedy, Gabriel, Paulino, Dario, Paula e Iolanda) pela paciência, convivência, sugestões e incentivo.

À Secretaria de Pós-Graduação em Química da UFSCar, em especial à Ariane, Luciane e Cristina, pela atenção e todo o excelente apoio nas questões burocráticas.

À Dona Alzira por toda atenção e apoio nas questões burocráticas necessárias para minha permanência no CENA/USP no período de meu doutoramento.

Aos pesquisadores, técnicos e alunos da Seção de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

Ao Paulo e Aline do CETEA/ITAL pela colaboração.

À FAPESP pela bolsa concedida.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!!!**

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.3.1 - Sigla, nome, estrutura e densidade de alguns termoplásticos <sup>12</sup> .....	8
TABELA 1.4.1 - Migração máxima aceitável de elementos de materiais de brinquedos <sup>15</sup> .....	9
TABELA 3.4.1 - Programa utilizado para digestão das amostras de brinquedos.....	23
TABELA 3.4.2 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.....	24
TABELA 3.7.1 - Planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> .....	28
TABELA 3.8.1 - Matriz Doehlert para otimização de quatro variáveis aplicadas ao sistema LIBS.....	30
TABELA 3.11.1 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.....	33
TABELA 3.12.1 - Concentração total de Cd, Cr e Pb em amostras de brinquedos obtidas após análise por ICP OES e as classes adotadas para concentrações acima (2) e abaixo (1) da norma. Incertezas são representadas por desvio padrão de $\pm 1$ (n = 3). .....	35
TABELA 4.5.1 - Caracterização por DSC das amostras de brinquedos. ....	47
TABELA 4.6.1 - Amostras de brinquedos utilizadas na construção das curvas de calibração. ....	48
TABELA 4.6.2 - Limites de detecção (mg/kg).....	50
TABELA 4.6.3 - Limites de detecção (mg/kg) para placas de PEAD e PP. ....	51
TABELA 4.7.1 - Teores de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos após análises por ICP OES.....	56
TABELA 4.7.2 - Concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb nos lixiviados de brinquedos obtidas por ICP OES. ....	125

TABELA 4.8.1 – Porcentagem de predições corretas para Cd, Cr e Pb de acordo com os diferentes modelos de classificação, baseada nos diferentes critérios para uso das linhas de emissão selecionadas. Cal: calibração e Val: validação..... 132

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1 - Esquema de um espectrômetro LIBS (Figura adaptada de <a href="http://www.appliedphotonics.co.uk">www.appliedphotonics.co.uk</a> ).....	4
FIGURA 3.1.1 - Arranjo experimental utilizado. ....	19
FIGURA 3.1.2 - Foto do arranjo experimental usado nos experimentos com LIBS. ....	20
FIGURA 3.3.1 - Ilustração da sequência de preparo de uma amostra de brinquedo e fixação no porta-amostra da câmara de ablação. ....	22
FIGURA 3.3.2 - Esquema experimental apresentando a amostra na câmara de ablação, suporte com lente plano-convexa e telescópio.....	22
FIGURA 3.5.1 - Procedimento experimental para teste de lixiviação. ....	25
FIGURA 3.11.1 - Placas poliméricas obtidas após a mistura com pigmentos apropriados. ....	32
FIGURA 3.12.1 - Fragmentos de espectros de emissão selecionados para (a) Cd, (b) Cr e (c) Pb.....	36
FIGURA 4.1.1 - Fragmento de um espectro de emissão obtido para a amostra carro 1. ....	37
FIGURA 4.2.1 - Avaliação da área de pico para Ba, Cd, Cr e Pb em função da distância lente-amostra (LTSD). Comprimento de onda em nm. Condição: 10 pulsos, 2 $\mu$ s de tempo de atraso, 5 $\mu$ s de tempo de integração e 350 mJ/pulso.....	39
FIGURA 4.3.1 - Gráficos de Pareto obtidos pelo planejamento fatorial completo para Ba, Cd, Cr e Pb. Variáveis: [1] Energia (mJ), [2] Tempo de integração ( $\mu$ s), [3] Tempo de atraso ( $\mu$ s) e [4] Número de pulsos.....	40
FIGURA 4.4.1 - Áreas dos sinais de intensidade de emissão de Ba II (233,326 nm); Cd II (214,441 nm); Cr II (284,326 nm) e Pb II (220,353 nm) em cada ensaio experimental do planejamento Doehlert.....	41
FIGURA 4.4.2 - Gráficos de contorno para Ba das variáveis estudadas.....	43

FIGURA 4.4.3 - Ilustração da duração dos eventos em LIBS com laser pulsado de 5 ns. (Adaptado da referência <sup>69</sup> ) .....	44
FIGURA 4.4.4 - Valores de área de pico e razão sinal ruído para Ba II (233,326 nm); Cd II (214,441 nm); Cr II (312,495 nm) e Pb II (220,353 nm) em função do tempo de atraso obtidos com a amostra carro 1. ....	45
FIGURA 4.6.1 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb obtidas utilizando as amostras de brinquedos. Condição: 50 pulsos, 2 $\mu$ s de tempo de atraso, 6 $\mu$ s de tempo de integração, 250 mJ/pulso. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras.....	49
FIGURA 4.6.2 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb construídas com padrões preparados a partir da adição de pigmentos ao PEAD. Condição: 50 pulsos de 250 mJ, 2 $\mu$ s de tempo de atraso, 6 $\mu$ s de tempo de integração. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras.....	51
FIGURA 4.6.3 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb construídas com padrões preparados a partir da adição de pigmentos ao PP. Condição: 50 pulsos de 250 mJ, 2 $\mu$ s de tempo de atraso, 6 $\mu$ s de tempo de integração. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras. ....	52
FIGURA 4.6.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para (a) placa de PEAD e (b) placa de PP.....	53
FIGURA 4.6.5 - Microscopia eletrônica de varredura de crateras formadas em placas de PEAD e PP utilizadas para a construção das curvas de calibração. Condição: 50 pulsos, $T_{int}$ de 6,0 $\mu$ s, $T_{atraso}$ de 2,0 $\mu$ s e 250 mJ/pulso.....	54
FIGURA 4.7.1 – Imagem da amostra 1, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração. ....	57

FIGURA 4.7.2 – Imagem da amostra 2, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	58
FIGURA 4.7.3 – Imagem da amostra 3, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	59
FIGURA 4.7.4 – Imagem da amostra 4, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	60
FIGURA 4.7.5 – Imagem da amostra 5, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	61
FIGURA 4.7.6 – Imagem da amostra 6, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	62
FIGURA 4.7.7 – Imagem da amostra 7, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	63
FIGURA 4.7.8 – Imagem da amostra 8, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	64
FIGURA 4.7.9 – Imagem da amostra 9, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	65
FIGURA 4.7.10 – Imagem da amostra 10, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	66

FIGURA 4.7.11 – Imagem da amostra 11, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 67

FIGURA 4.7.12 – Imagem da amostra 12, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 68

FIGURA 4.7.13 – Imagem da amostra 13, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 69

FIGURA 4.7.14 – Imagem da amostra 14, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 70

FIGURA 4.7.15 – Imagem da amostra 15, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 71

FIGURA 4.7.16 – Imagem da amostra 16, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 72

FIGURA 4.7.17 – Imagem da amostra 17, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 73

FIGURA 4.7.18 – Imagem da amostra 18, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 74

FIGURA 4.7.19 – Imagem da amostra 19, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração. .... 75

FIGURA 4.7.20 – Imagem da amostra 20, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	76
FIGURA 4.7.21 – Imagem da amostra 21, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	77
FIGURA 4.7.22 – Imagem da amostra 22, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	78
FIGURA 4.7.23 – Imagem da amostra 23, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	79
FIGURA 4.7.24 – Imagem da amostra 24, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	80
FIGURA 4.7.25 – Imagem da amostra 25, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	81
FIGURA 4.7.26 – Imagem da amostra 26, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	82
FIGURA 4.7.27 – Imagem da amostra 27, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	83
FIGURA 4.7.28 – Imagem da amostra 28, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	84

FIGURA 4.7.29 – Imagem da amostra 29, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	85
FIGURA 4.7.30 – Imagem da amostra 30, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	86
FIGURA 4.7.31 – Imagem da amostra 31, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	87
FIGURA 4.7.32 – Imagem da amostra 32, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	88
FIGURA 4.7.33 – Imagem da amostra 33, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	89
FIGURA 4.7.34 – Imagem da amostra 34, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	90
FIGURA 4.7.35 – Imagem da amostra 35, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	91
FIGURA 4.7.36 – Imagem da amostra 36, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	92
FIGURA 4.7.37 – Imagem da amostra 37, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	93

FIGURA 4.7.38 – Imagem da amostra 38, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	94
FIGURA 4.7.39 – Imagem da amostra 39, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	95
FIGURA 4.7.40 – Imagem da amostra 40, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	96
FIGURA 4.7.41 – Imagem da amostra 41, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	97
FIGURA 4.7.42 – Imagem da amostra 42, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	98
FIGURA 4.7.43 – Imagem da amostra 43, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração.....	99
FIGURA 4.7.44 – Imagem da amostra 44, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	100
FIGURA 4.7.45 – Imagem da amostra 45, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	101
FIGURA 4.7.46 – Imagem da amostra 46, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	102

FIGURA 4.7.47 – Imagem da amostra 47, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	103
FIGURA 4.7.48 – Imagem da amostra 48, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	104
FIGURA 4.7.49 – Imagem da amostra 49, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	105
FIGURA 4.7.50 – Imagem da amostra 50, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	106
FIGURA 4.7.51 – Imagem da amostra 51, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 $\mu$ s de atraso e 6,0 $\mu$ s de integração...	107
FIGURA 4.7.52 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos. ....	110
FIGURA 4.7.53 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES ...	111
FIGURA 4.7.54 – Comparação das concentrações de Cr obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES ...	112
FIGURA 4.7.55 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES ...	113

FIGURA 4.7.56 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD. .... LOD LIBS .....	117
FIGURA 4.7.57 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES .....	118
FIGURA 4.7.58 – Comparação das concentrações de Cr obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD. ---- LOD ICP OES.....	119
FIGURA 4.7.59 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD. ---- LOD ICP OES.....	120
FIGURA 4.7.60 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP. .... LOD LIBS .....	121
FIGURA 4.7.61 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES .....	122
FIGURA 4.7.63 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP. .... LOD LIBS, ---- LOD ICP OES .....	123
FIGURA 4.8.1 – Gráfico de <i>scores</i> para primeira e segunda componentes principais da PCA.....	128
FIGURA 4.8.2 - Gráfico de <i>loading</i> para primeira e segunda componentes principais da PCA.....	129

## RESUMO

AVALIAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) PARA A DETERMINAÇÃO DE Ba, Cd, Cr E Pb EM BRINQUEDOS. LIBS é uma técnica espectroanalítica que emprega a microamostragem por ablação com *laser* e subsequente excitação dos átomos, íons e fragmentos moleculares presentes no microplasma induzido. A técnica foi avaliada para determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em amostras de brinquedos e também para sua classificação. Para o desenvolvimento do trabalho, utilizou-se um laser Q-Switched Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), com taxa de repetição de 10 Hz e espectrômetro modelo ESA3000 (LLA Instruments, Berlin, Alemanha) com óptica Echelle e detector ICCD. As amostras foram cortadas em círculos de 3,0 e/ou 1,5 cm de diâmetro, fixados em um porta-amostra e acoplados a um amostrador. Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra. Dez espectros acumulados adquiridos em sistema LIBS foram coletados em diferentes posições de cada amostra e a média desses espectros foi utilizada como correspondente a uma porção amostrada. O Software ESAWIN, banco de dados NIST e algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB<sup>®</sup> foram utilizados para aquisição e tratamento dos dados. A otimização das variáveis foi realizada utilizando os Planejamentos Fatorial 2<sup>4</sup> e Doehlert. Os parâmetros operacionais otimizados foram: 18,0 cm de distância lente-amostra, 50 pulsos acumulados, 6,0 µs de tempo de integração, 2,0 µs de tempo de atraso e 250 mJ/pulso. Foram propostas duas estratégias para a calibração: a primeira utilizou as amostras de brinquedos para construção das curvas e a segunda usou polímeros puros de PEAD e PP. As curvas obtidas apresentaram boa correlação e observou-se que a interação laser-polímero varia de acordo com a composição química do polímero. A comparação dos resultados obtidos por LIBS e ICP OES não apresentaram muita coerência, provavelmente devido à mistura das

matrizes poliméricas e, também, no caso das amostras de PEAD+PP, não ter sido possível a construção de curvas com a mistura dessas matrizes. Apesar destes resultados, é possível utilizar LIBS para avaliar semi-quantitativamente a presença dos analitos nos brinquedos. Testes de lixiviação foram feitos em todas as amostras de brinquedos. Os valores encontrados foram comparados com os valores estabelecidos nas Normas Técnicas NM 300-3:2002 e EN 71-3:2002. Os resultados mostraram que poucas amostras de brinquedos excederam os valores estabelecidos pelas normas após o teste de lixiviação, apesar de Cd, Cr e Pb serem encontrados em algumas amostras com valores totais acima dos valores estabelecidos. Na classificação das amostras de brinquedos foram utilizados modelos de classificação SIMCA, KNN e PLS-DA, que permitiram uma classificação adequada dos brinquedos contaminados por Cd, Cr e Pb.

## ABSTRACT

EVALUATION OF LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) FOR THE DETERMINATION OF Ba, Cd, Cr, AND Pb IN TOYS. LIBS is a spectroanalytical technique that employs the microsampling by laser ablation and subsequent excitations for atoms, ions and molecular fragments presents in induced microplasm. This technique was evaluated for determination of Ba, Cd, Cr and Pb in samples of toys and for the application of classification methods. A Q-Switched Nd: YAG laser (Brilliant, Quantel, France) operating in the fundamental wavelength (1064 nm) with repetition rate of 10 Hz and spectrometer model ESA3000 (LLA Instruments Berlin, Germany) with optical Echelle and ICCD detector was employed. Samples were cut in circles of 3,0 and/or 1,5 cm diameter, fixed in sample holder and coupled in a sampler. Laser pulses were focused in the surface of sample. Ten accumulated LIBS spectra were collected in different positions of each sample and the average of these spectra was used to represent a test portion. Software ESAWIN, NIST database and an algorithm developed in MATLAB<sup>®</sup> were used for acquisition and data processing. Variables optimization was realized using 2<sup>4</sup> factorial design and Doehlert. Operational optimized conditions consisted of: 18.0 cm lens-to-sample distance, 50 accumulated laser pulses, 6.0 μs integration time gate, 2.0 μs delay time and 250 mJ laser energy per pulse. Two strategies were proposed for calibration, in the first one used toys samples for building calibration curves and the second one used pure polymers of HDPE and PP for calibration. The curves obtained presented good correlation and was observed that laser-polymer interaction depends of chemical composition of polymer. The comparison of results obtained with LIBS and ICP OES not were very consistent, probably due to the mixture of polymer matrices and for samples HDPE+PP, it was not possible to build curves with a mixture of these matrices. However, is possible to use LIBS for evaluate semi-quantitative presence of analytes in toys.

Leaching tests were realized in all sample toys. Values obtained were compared with values established in the technical Norms NM 300-3:2002 and EM 71-3:2002. The results showed that few toys samples exceeded the values established by norms after of leaching test, despite Cd, Cr and Pb have been found in some samples with total values above established values. The classification of toys samples were realized using the classification models SIMCA, KNN and PLS-DA, allowing adequate classification of toys contaminated with Cd, Cr and Pb.

# SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por laser - LIBS .....	3
1.2 - Características da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser - LIBS .....	6
1.3 - Polímeros e Pigmentos.....	6
1.4 - Revisão sobre a determinação de elementos potencialmente tóxicos em brinquedos e plásticos .....	8
1.5 - Classificação de brinquedos .....	14
2 - OBJETIVO.....	18
3 - PARTE EXPERIMENTAL .....	19
3.1 - Instrumentação.....	19
3.2 - Amostras .....	21
3.3 - Preparo das amostras .....	21
3.4 - Preparo da amostra para o método comparativo .....	23
3.5 - Preparo das amostras para o teste de lixiviação (ABNT NBR NM 300-3).....	24
3.6 - Planejamentos .....	26
3.7 - Planejamento Fatorial Completo 2 <sup>4</sup> .....	26
3.8 - Matriz Doehlert.....	28
3.9 - Análise térmica .....	31
3.10 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	31
3.11 - Curvas de Calibração.....	31
3.12 - Classificação dos brinquedos.....	33
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 - Avaliação de parâmetros instrumentais no sistema LIBS .....	37
4.2 - Avaliação da distância lente-amostra (LTSD).....	38

4.3 - Planejamento Fatorial completo $2^4$ .....	39
4.4 - Matriz Doehlert.....	40
4.5 - Caracterização dos polímeros utilizados na fabricação dos brinquedos .....	46
4.6 - Curvas de Calibração .....	46
4.7 - Análise de brinquedos.....	55
4.8 - Classificação de brinquedos .....	126
5 - CONCLUSÕES .....	133
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	135

## 1 - INTRODUÇÃO

A evolução de técnicas instrumentais, tais como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e a espectrometria de massa acoplada com plasma (ICP-MS), tem permitido a determinação de elementos químicos em concentrações da ordem de  $\mu\text{g l}^{-1}$  a  $\text{pg l}^{-1}$ . Entretanto, essas técnicas envolvem, geralmente, a introdução do analito em solução. Esse contexto originou uma das ironias da química analítica moderna, pois, embora seja possível a determinação simultânea com excelente sensibilidade em tempos inferiores a 1 min, a conversão da amostra sólida em uma solução representativa poderá levar de 5 min a 48 h, ou mais, dependendo da complexidade da matriz. Esses tratamentos podem envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse para uma forma apropriada à aplicação do método de determinação escolhido, dependendo fortemente da natureza da amostra, do elemento a ser determinado e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. Assim, as amostras são preparadas na forma de soluções usando-se procedimentos de decomposição como a fusão ou a digestão ácida, os quais podem resultar em uma dissolução incompleta da amostra, perdas de elementos por volatilização e problemas de contaminação. Neste sentido, duas linhas de pesquisas na espectrometria atômica foram intensificadas. Uma delas consiste na busca por métodos de preparação de amostras cada vez mais rápidos e versáteis, e a outra a busca por métodos de análise direta, sem nenhum ou com mínimo pré-tratamento da amostra. No Brasil, um considerável nível de conhecimento sobre preparo de amostras foi gerado e repassado para a sociedade nos últimos 14 anos. Isso tem sido atribuído ao evento conhecido como “*Workshop sobre preparo de amostras*”, que teve a sua primeira edição em 1996, no CENA/USP - Piracicaba, e foi realizado pela

última vez em 2010, na cidade de São Paulo, na Universidade de São Paulo (USP). Por outro lado, poucos estudos têm sido realizados visando ao desenvolvimento de métodos de análise direta de amostras em espectrometria atômica, principalmente para técnicas que utilizam amostragem por laser.

Nos últimos anos, o grande avanço tecnológico da indústria de componentes ópticos e eletrônicos, tem possibilitado o desenvolvimento e minituarização de diferentes tipos de laser, despertando grande interesse da comunidade científica para o uso do laser na amostragem e análise direta de sólidos. Neste novo contexto, a análise direta de amostras *in situ* surge como um grande desafio a ser explorado pela química analítica moderna.

Primeiramente considerada uma tecnologia exótica que estava fora do alcance da maioria dos cientistas, a instrumentação analítica assistida por *laser* tem se tornado cada vez mais comum em muitos laboratórios modernos.

A teoria necessária para a construção do primeiro laser foi proposta por Shawlow e Townes em 1958<sup>1</sup>, mas foi Maiman<sup>2</sup>, que construiu o primeiro laser de rubi, em 1960. Em 1962, o laser de rubi foi usado por Brech<sup>3</sup> para produzir vapores na superfície de materiais metálicos e não metálicos. Esses vapores foram então excitados por uma fonte de energia auxiliar para formar um microplasma com objetivo de detectar seu espectro de emissão. Esse experimento é considerado como o nascimento de uma das primeiras técnicas analíticas a utilizar o laser como fonte de energia, a qual é denominada *Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS*<sup>4</sup>.

No início dos anos 70, após quase uma década de estudos intensos sobre modelagem dos fenômenos físicos envolvidos na formação de plasmas induzidos por laser, alguns equipamentos comerciais explorando a técnica LIBS foram disponibilizados no mercado pelas empresas Jarrell-Ash Corporation e VEB Carl Zeiss. Após uma fase inicial de entusiasmo, o interesse pela técnica LIBS entrou em declínio devido ao alto custo da instrumentação e baixíssimo desempenho, quando comparada às técnicas GFAAS e ICPOES<sup>4</sup>.

O interesse pela técnica LIBS renasceu em meados dos anos 80, com o desenvolvimento de lasers de alta potência, mais rápidos e de menor custo. O desenvolvimento dos detectores ICCD (*intensified charge-coupled device*), os quais possibilitam melhor resolução temporal nas medidas espectroscópicas e, conseqüentemente, melhor discriminação entre o espectro de emissão dos analitos e do espectro de fundo da emissão do plasma, também contribuiu para o renascimento da técnica. A partir desse período, a capacidade do LIBS para análise multielementar de forma rápida e direta em qualquer tipo de amostra, assim como seu renovado caráter de portabilidade, possibilitou o desenvolvimento de procedimentos de análises *in situ* ou com amostragem a até 90 m de distância do operador<sup>5</sup>.

Os novos avanços tecnológicos aliados à possibilidade de acoplamento com outras técnicas analíticas em um único equipamento, também contribuíram para despertar o interesse pela técnica LIBS nos âmbitos acadêmicos, industriais e das forças armadas.

## **1.1 - Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por laser -LIBS**

LIBS é uma técnica espectroanalítica que emprega a microamostragem por ablação com *laser* e subsequente excitação dos átomos, íons e fragmentos moleculares presentes no microplasma induzido. O acrônimo LIBS pode ser considerado como uma forma reduzida do acrônimo LIB OES, *Laser Induced Breakdown Optical Emission Spectrometry*. O termo “*breakdown*” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material, que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. As propriedades da amostra também determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de

ablação, formação do plasma, excitação, emissão atômica, iônica e/ou molecular.

A FIGURA 1.1.1 apresenta um esquema típico de um espectrômetro LIBS constituído por um laser, um conjunto óptico, uma unidade de detecção e um computador para controle e processamento de dados. O sistema de excitação da amostra é baseado em um laser pulsado que é focalizado em uma pequena área da superfície da amostra. Cada pulso de laser gera um único espectro de emissão, ou seja, uma única medida LIBS. A energia aplicada é suficiente para aquecer a amostra de forma a vaporizar uma pequena quantidade das espécies que a constitui e ainda ionizar a matéria próxima ao ponto de incidência, produzindo um plasma com elevada temperatura<sup>6</sup>.

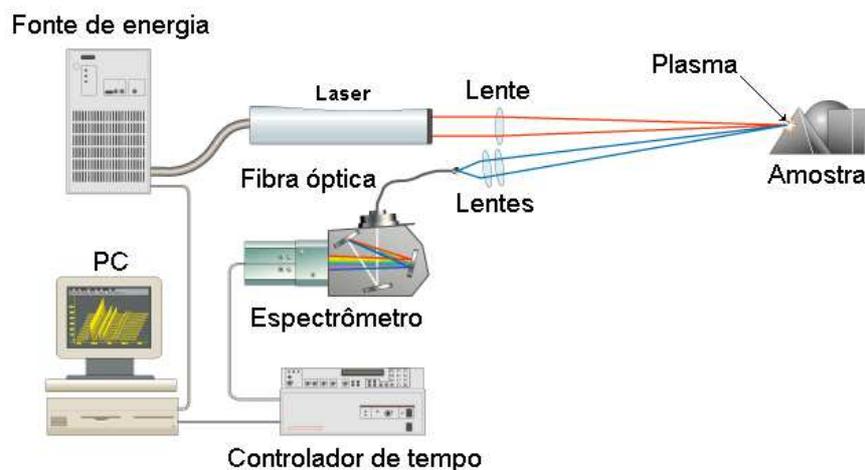


FIGURA 1.1.1 - Esquema de um espectrômetro LIBS (Figura adaptada de [www.appliedphotonics.co.uk](http://www.appliedphotonics.co.uk)).

O processo de início do plasma pode ser chamado de ignição e todo o ciclo de vida do plasma envolve alguns processos complexos. No primeiro instante, o pulso de laser atinge a superfície da amostra provocando aquecimento e a ruptura (*breakdown*). A ablação do material ocorre e se expande a uma velocidade muito alta (ultrassônica), provocando uma alta pressão e,

consequentemente, uma onda de choque que é caracterizada por um “som característico do pulso do laser”. O plasma é formado e pode atingir uma temperatura elevada de até 20000 K. Em seguida, ocorre o resfriamento do plasma até sua extinção, dando origem a uma cratera que demarca a região amostrada pelo laser<sup>7</sup>.

Outro fenômeno que ocorre durante o tempo de vida do plasma é o fenômeno de blindagem (*plasma shielding*). O plasma passa a absorver a energia do pulso de laser, podendo prejudicar consideravelmente o processo de ablação<sup>8</sup>.

A análise por LIBS fornece um espectro de emissão característico do material volatilizado da amostra. Geralmente, esse espectro é analisado nas regiões UV-VIS, mas vale ressaltar que emissões de raios-X também são possíveis, dependendo da energia do laser incidente na amostra<sup>9,10</sup>.

Para análise espectral nas regiões UV-VIS o conjunto óptico pode ser um monocromador convencional (Czerny-Turner, por exemplo) com resolução óptica <50-100 pm, ou espectrômetro com arranjo óptico tipo Echelle. A evolução dos componentes eletrônicos tem permitido o desenvolvimento de espectrômetros com dimensões reduzidas (15 cm x 10 cm x 4 cm) equipados com detector CCD (*Charge Coupled Device*) com até 3648 elementos. Esses equipamentos possibilitam o uso de versões portáteis para uso em campo com resolução de 20 pm a 200 nm. Por outro lado, tem sido comum o uso de espectrômetros de alta resolução com dimensões relativamente pequenas (30 cm x 20 cm x 50 cm), com montagem óptica Echelle equipados com detectores ICCD, os quais permitem resolução de 5-12 pm a 200 nm, o que é recomendável quando se deseja seletividade espectral.

## 1.2 - Características da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser - LIBS

A técnica LIBS tem sido empregada com certa facilidade em análises qualitativas, mas requer esforço considerável em análises quantitativas, face às dificuldades de calibração e à inexistência de materiais de referência com propriedades certificadas para massas  $<0,1$  mg. A técnica LIBS, quando comparada às técnicas espectroanalíticas já consagradas como ETAAS, ICPOES e ICP-MS é versátil e apresenta as seguintes características: (i) análises diretas e rápidas ( $< 1-10$  s), *in situ*, *in vivo* e em movimento; (ii) as massas amostradas variam entre 0,1 e 100  $\mu\text{g}$ , ou mais, em função das características da amostra e do laser; (iii) o preparo da amostra pode ser consideravelmente simplificado, ou mesmo desnecessário; (iv) aplicável para análise de gases, líquidos e sólidos (condutores e não condutores) e (v) a limpeza e/ou remoção de películas sobre a superfície a ser analisada pode ser feita programada, aplicando-se alguns pulsos com o próprio laser.

Outra característica atraente da técnica LIBS é a possibilidade de fazer medidas à distância, possibilitando maior segurança ao operador e permitindo o acesso a locais geralmente impeditivos para outras técnicas analíticas.

## 1.3 - Polímeros e Pigmentos

Os brinquedos podem ser fabricados de vários tipos de materiais, como por exemplo, madeira, metal, papel, polímeros, entre outros. Neste trabalho de tese foram avaliados somente os polímeros. A expressão polímero foi criada por Breselius em 1832<sup>11</sup> e é um termo derivado do grego (poli=muitas e meros=repetitivas). Entre as características mais importantes dos polímeros estão as transições ou transformações térmicas, que dependem e variam

conforme a composição química e a estrutura da molécula<sup>11-13</sup>. Conforme a classificação dos polímeros, os brinquedos avaliados neste trabalho são fabricados com termoplásticos. Entre os termoplásticos convencionais estão a maioria dos resíduos poliméricos encontrados em aterros sanitários, os quais podem ser reciclados e reaproveitados na fabricação de embalagens e brinquedos. Os polímeros mais utilizados na produção desses produtos são polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC)<sup>12</sup>.

Na produção de polímeros são inseridos aditivos que modificam algumas propriedades físico-químicas, facilitando o processamento e atribuindo novas propriedades aos polímeros. Os aditivos podem ser adicionados durante a síntese, processamento ou ainda na etapa da mistura. Os mais utilizados são<sup>14</sup>:

- Plastificantes
- Estabilizantes
- Cargas
- Antiestáticos
- Nucleantes
- Lubrificantes
- Modificadores de impacto
- Espumantes
- Retardantes de chama
- Pigmentos

Os aditivos, na sua maioria, são substâncias de baixa massa molecular podendo apresentar problemas de migração<sup>11,14</sup>. Os pigmentos são aditivos utilizados para conferir cor aos materiais poliméricos e podem apresentar em sua composição elementos potencialmente tóxicos, como Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, entre outros. Além de conferir cor, eles podem aumentar o brilho e/ou opacidade<sup>14</sup>.

A TABELA 1.3.1 mostra a sigla, nome, estrutura e densidade de alguns termoplásticos.

TABELA 1.3.1 - Sigla, nome, estrutura e densidade de alguns termoplásticos<sup>12</sup>.

Sigla	Nome	Monômero	Densidade <sup>3</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
PEAD	Polietileno de alta densidade (molécula linear)	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$	0,94 - 0,96
PEBD	Polietileno de baixa densidade (molécula ramificada)	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$	0,91 - 0,93
PP	Polipropileno	$[-\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3-]_n$	0,89 - 0,91
PS	Poliestireno	$[-\text{CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_6-]_n$	1,04 - 1,09

#### 1.4 - Revisão sobre a determinação de elementos potencialmente tóxicos em brinquedos e plásticos

De um modo geral, a análise de brinquedos baseia-se em testes de lixiviação dos elementos que compõem a amostra. São raros os casos em que se faz a análise da composição total. Não obstante, deve-se observar que a determinação dos teores totais deve ser encarada como necessária para permitir uma pré-seleção das amostras que serão submetidas aos testes de lixiviação recomendados pela Norma Técnica ABNT NBR NM 300-3:2002<sup>15</sup>, a qual versa sobre a Segurança de Brinquedos (Parte 3: Migração de certos elementos). A TABELA 1.4.1 mostra os teores máximos aceitáveis para migração de elementos em materiais de brinquedos.

TABELA 1.4.1 - Migração máxima aceitável de elementos de materiais de brinquedos<sup>15</sup>.

Elemento	Qualquer material de brinquedo (exceto massa de modelar e tinta para pintar com os dedos)	Massa de modelar e tinta para pintar com os dedos
	$\text{mg kg}^{-1}$	
*Sb	60	60
*As	25	25
Ba	1000	250
Cd	75	50
Cr	60	25
Pb	90	90
*Hg	60	25
*Se	500	500

\* Elementos que não foram avaliados.

Trabalhos com polímeros e pigmentos relacionados a este trabalho de tese são reportados mostrando a parte de identificação e instrumentação com LIBS em polímeros e análises de pigmentos usados em pinturas.

Fowles<sup>16</sup> realizou um estudo sistemático dos fatores que influenciam a lixiviação do Cd em brinquedos plásticos contendo pigmentos de CdS (amarelo) ou CdSe (vermelho). Para o processo de extração, adicionou-se HCl à amostra, agitou-se e, em seguida, a mesma foi colocada em um banho termostático. A amostra foi filtrada e analisada por espectrometria de absorção atômica com chama. Foram avaliados diversos fatores na extração de Cd, incluindo a velocidade e tempo de agitação, acidez, luminosidade, tipo de atmosfera (Ar e N<sub>2</sub>), distribuição de tamanho das partículas e temperatura. Os resultados obtidos com os brinquedos plásticos avaliados mostraram que os teores de cádmio foram menores que 100 mg kg<sup>-1</sup>.

Adelantado et al.<sup>17</sup> propuseram um método utilizando fluorescência de raios-X para determinação dos elementos potencialmente tóxicos em

brinquedos feitos de plástico [Sb(III), Ba, Cd, Cr(III), Hg, Pb e As(III)]. A matriz orgânica foi decomposta em sistema aberto com hidróxido de sódio e usando nitrato de sódio como oxidante auxiliar. Foram obtidas soluções estáveis contendo as espécies químicas de interesse, as quais foram separadas por coprecipitação em meio de  $\text{NH}_4^+$ - $\text{NH}_3$  com dietilditiocarbamato de sódio, rodizonato de sódio e  $\text{Fe}^{3+}$ . Os resultados obtidos na determinação por EDXRF foram comparados com valores encontrados por espectrometria de absorção atômica.

Cádmio foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF) em amostras de polietileno<sup>18</sup>. Nos experimentos, os autores usaram quatro materiais de referência produzidos pelo *Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)* com teores de massa de Cd na faixa de 40 a 400 mg/kg (VDA 001-004). O preparo da amostra consistiu na transformação do material em um filme fino sobre discos de quartzo comumente usados para análise de TXRF. Utilizando uma prensa que pode sofrer aquecimento, foram colocados dois discos de quartzo (na forma de sanduíche). Em um deles depositou-se a amostra polimérica e então o outro disco foi colocado sobre a amostra. A prensa foi aquecida e um filme fino do polímero foi obtido e, então, analisado por TXRF. O coeficiente de variação da curva de calibração variou de 2,1 a 14,5%.

Ernst et al.<sup>19</sup> determinaram Pb, Cd e Sb em rejeitos de plásticos utilizando FAAS, ICP OES e EDX-RF. Para a análise por FAAS e ICP OES as amostras dos materiais plásticos foram previamente moídas em moinho criogênico e para digestão em forno de micro-ondas foram pesados 150 mg do material, adicionaram-se 5 ml  $\text{HNO}_3$  concentrado, 1,5 ml  $\text{HBF}_4$  50% v/v, 1,5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/m e 1 ml de água. Para a análise por EDXRF misturaram-se carvão ativado, NaOH e a solução digerida de plástico. A solução foi agitada e o resíduo separado da solução. Secou-se o resíduo por 8 h a 80 °C e, em seguida,

realizou-se a determinação. Os resultados para a quantificação de Cd foram avaliados com material de referência certificado (VDA 001-004 de 40-400  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cd em polietileno) não sendo observada nenhuma diferença significativa entre os valores certificados e encontrados. O limite de detecção para Cd foi de 2,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para Pb foi de 1,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  e para Sb foi de 7,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Um método utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X para determinação de V, Cr, Co, Ni, Ge e Sb em materiais plásticos foi proposto por Kazuhiko<sup>20</sup>. As amostras foram cortadas nas dimensões de (3,5 x 3,5) cm com espessura de 5 mm. Os padrões para calibração foram preparados com resina de poliéster (Clear polyester, Epoch Co.) e resina de poliuretano (GK cast AL1010A e AL1010B, Alpha Giken Co), adicionando-se uma solução padrão de compostos organometálicos em xileno. As pastilhas utilizadas para calibração apresentaram uma boa homogeneidade e excelente durabilidade. As curvas de calibração para os seis elementos mostraram boa linearidade para teores < 50 mg  $\text{kg}^{-1}$  V e Ni, <100 mg  $\text{kg}^{-1}$  Co e Ge, <200 mg  $\text{kg}^{-1}$  Cr e <400 mg  $\text{kg}^{-1}$  Sb. Os limites de detecção para o método foram de 0,19 mg  $\text{kg}^{-1}$  V, 0,42 mg  $\text{kg}^{-1}$  Cr, 0,24 mg  $\text{kg}^{-1}$  Co, 0,18 mg  $\text{kg}^{-1}$  Ni, 0,066 mg  $\text{kg}^{-1}$  Ge e 2,1 mg  $\text{kg}^{-1}$  Sb. Os resultados apresentaram boa concordância com os obtidos por FAAS, utilizado como método comparativo.

Li et al.<sup>21</sup> determinaram Cr, Cd e Pb em amostras de PS e PVC utilizando uma sonda ultrassônica e um vaporizador eletrotérmico acoplados a um ICP-MS. Inicialmente, as amostras foram moídas em moinho criogênico e peneiradas para obter partículas <100  $\mu\text{m}$ . Em seguida, foram preparadas suspensões dessas amostras adicionando-se  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  e Triton X-100. Utilizaram-se dois métodos de calibração, adição de padrão e diluição isotópica, não havendo diferenças significativas entre os dois métodos avaliados. Os limites de detecção para as curvas de adição de padrão foram estimados em 6-9 ng  $\text{g}^{-1}$  Cr, 1-2 ng  $\text{g}^{-1}$  Cd e 8-11 ng  $\text{g}^{-1}$  Pb em amostras de PVC e PS.

Os espectros de emissão de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET) e polipropileno (PP) foram obtidos em sistema LIBS<sup>22</sup>. Os autores avaliaram 20 amostras escolhidas ao acaso, as quais foram lavadas e secas a 80-90°C por 3 a 4 h para alcançar um baixo teor de umidade. Em seguida, elas foram cortadas em pedaços de 3 a 5 mm, misturadas e aquecidas em uma prensa com molde pré-determinado. A identificação do PET foi baseada na medida da razão das intensidades das linhas C/H e do PVC a partir da linha do cloreto. Uma avaliação dos espectros obtidos com espectros dos polímeros puros foi realizada utilizando redes neurais. Essa avaliação permitiu a identificação com precisão de 93 a 96 % para PE e PP e > 99% para PET e PVC.

Anzano et al.<sup>23</sup> também avaliaram LIBS para identificação de PEAD, PEBD, PVC, PET, PP e PS. Os espectros obtidos com esses polímeros foram comparados com bibliotecas de referência espectral armazenadas em um computador. As bibliotecas consistem de espectros representativos de diferentes grupos de amostras de plásticos reciclados. A robustez da técnica foi demonstrada por 90-99% de certeza na identificação de quase todos os plásticos analisados.

Fink et al.<sup>24</sup> realizaram experimentos de análise direta em termoplásticos reciclados utilizando a técnica LIBS. A combinação de um espectrômetro Echelle de alta resolução com métodos multivariados como PLS, PCR e seleção de subconjunto de variáveis via um algoritmo genético, resultou em melhor seletividade e sensibilidade para essa matriz. Os limites de detecção foram da ordem de mg kg<sup>-1</sup> com a normalização do carbono como padrão interno.

Anzano et al.<sup>25</sup> avaliaram a possibilidade de caracterizar plásticos de forma rápida usando sistema LIBS. Para isso usaram amostras de recipientes plásticos de alimentos produzidas com PET, PEAD, PEBD, PVC, PE, PP e PS. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços (3x3 cm) e, em seguida,

coladas com fita dupla-face e presa a uma lâmina de vidro. Cinco amostras de diferentes tipos de plástico foram escolhidas aleatoriamente para a construção da biblioteca, enquanto outras amostras foram usadas para identificação. Um espectrômetro compacto foi desenvolvido para classificação de diferentes tipos de polímeros, conjuntamente com um software para a aquisição e processamento dos dados.

Anglos et al.<sup>26</sup> empregaram LIBS para análises *in situ* de pigmentos usados em pinturas. Foram coletados espectros de uma grande variedade de pigmentos em pó e amostras de tinta à base de óleo. Linhas de emissão apropriadas para identificação de Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn e Ti em pigmentos foram propostas. Sob parâmetros experimentais ótimos, a técnica é pouco destrutiva, sendo que com dois pulsos do laser focalizados na superfície da amostra, forma-se uma pequena cratera com diâmetro aproximado de 40  $\mu\text{m}$  e com profundidade menor que 10  $\mu\text{m}$ . A técnica mostrou-se adequada para determinação rápida, *in situ*, de pigmentos em pinturas de obras de arte. Burgio et al.<sup>27</sup> mostraram o uso de LIBS em combinação com microscopia Raman para avaliação estratigráfica e identificação de pigmentos em diferentes obras de arte. A informação obtida com a análise elementar através de medidas com LIBS foi confirmada com microscopia Raman, o que levou à identificação de pigmentos contendo Hg, Mg, Pb, Ca, Fe, Al e Si. A mesma avaliação estratigráfica também foi estudada por Castillejo et al.<sup>28</sup>. Os autores utilizaram LIBS e Microscopia Raman para identificação de pigmentos em fragmentos de uma peça do período Rococó. Os resultados foram obtidos com o laser no comprimento de onda fundamental (1064 nm) e no terceiro harmônico (355 nm). Com este estudo os autores demonstraram o potencial dos métodos analíticos baseados em laser como uma alternativa às técnicas tradicionais para a caracterização de camadas sucessivas de pigmentos tanto em estruturas pintadas tanto como em policromadas.

LIBS também foi avaliado na identificação de tintas utilizadas em pinturas artísticas contemporâneas<sup>29</sup>. Os autores prepararam dois tipos de modelo de impressão para o estudo. No primeiro caso, uma camada de tinta foi aplicada em um substrato de papel e no segundo uma camada adicional foi aplicada sobre a anterior. Para cada tinta estudada foi possível identificar uma ou várias emissões atômicas ou diatômicas que podem ser usadas como marcadores em modelos de impressão constituídos por duas camadas de diferentes tintas. Nas amostras avaliadas, a ordem de aplicação da camada de tinta pode ser estabelecida pelo monitoramento do marcador selecionado pela análise dos espectros obtidos no mesmo local. Os resultados mostram o potencial do sistema LIBS para a caracterização química e estrutural de impressões artísticas.

Uma revisão descrevendo os aspectos fundamentais, a instrumentação, as aplicações e tendências futuras de LIBS é reportada por Pasquini et al.<sup>30</sup>. Os autores abordam os aspectos históricos da técnica e os conceitos teóricos relevantes; os aspectos práticos de diversas abordagens experimentais e instrumentais; as aplicações encontradas na literatura e, por último, versam sobre a tentativa de estabelecer uma avaliação global e as perspectivas futuras para LIBS. Revisões sobre instrumentação, fundamentos e aplicações também são reportadas por Song et al.<sup>31,32</sup>, Lee et al.<sup>33</sup>, Giakoumaki et al.<sup>34</sup>, Gottfried et al.<sup>35</sup> e Cremers e Chinni<sup>36</sup>.

## 1.5 - Classificação de brinquedos

A Norma Técnica ABNT NBR NM 300-3:2002<sup>15</sup> estabelece os teores máximos aceitáveis para migração de elementos potencialmente tóxicos em materiais de brinquedos. Uma desvantagem de se realizar os testes de

lixiviação é o tempo gasto durante as análises, o que acaba não viabilizando uma rápida tomada de decisão, além de gerar uma considerável quantidade de resíduos.

Buscando controlar a entrada de brinquedos oriundos de outros países e que podem estar contaminados por elementos potencialmente tóxicos, avaliaram-se modelos de classificação que são uma alternativa atraente e faz com que não haja a necessidade de realizar testes de lixiviação desnecessários. Neste trabalho realizou-se os testes de lixiviação para as 51 amostras de brinquedos.

A junção da técnica LIBS com ferramentas quimiométricas permite a construção de modelos de classificação, que vêm sendo bastante empregados na comunidade científica e em vários segmentos da química. Métodos multivariados empregando espectros de emissão obtidos em sistema LIBS compreendem Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), Modelagem Independente por Analogia de Classes (SIMCA, do inglês, *Soft Independent Modeling by Class Analogy*), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares-Discriminant Analysis*), Redes Neurais Artificiais (ANN, do inglês *Artificial Neural Networks*) e k-Vizinhos mais Próximos (KNN, do inglês *k-Nearest Neighbor*). PCA tem sido aplicada na identificação e classificação de ligas<sup>37</sup>, madeiras tratadas<sup>38</sup>, simuladores de agentes químicos e biológicos<sup>39</sup>, esporos de bactérias, fungos, pólen e proteínas<sup>40</sup>, aplicações ambientais e forenses<sup>41</sup>, amostras de solos<sup>42</sup>, contaminantes biológicos de superfície<sup>43</sup> e materiais biológicos<sup>44</sup>. SIMCA tem sido empregada para diferenciar simuladores de agentes químicos e biológicos<sup>39</sup>, solos brasileiros<sup>45</sup>, resíduos de explosivos<sup>46</sup> e identificação de rochas<sup>47</sup>. Utilizou-se PLS para identificação de madeiras tratadas<sup>38</sup>, classificação de tecidos<sup>48</sup> entre outros. PLS-DA vem sendo empregado na classificação de resíduos de explosivos<sup>46,48</sup>, identificação de rochas<sup>47</sup> e diferenciação de grãos de trigo<sup>49</sup>. O método KNN

tem sido avaliado por algumas técnicas para classificação de RMN (Ressonância Magnética Nuclear), baseado na toxicidade metabonômica<sup>50</sup>, amostras de solos<sup>51</sup>, amostras de vinagres brasileiros<sup>52</sup> e cigarros<sup>53</sup>.

Dentre os artigos que utilizaram ferramentas quimiométricas, um dos mais ricos em detalhes foi publicado por Alvey et al.<sup>54</sup>. Neste trabalho, utilizou-se PLS-DA para classificar um conjunto de 157 amostras de pedras preciosas usadas na confecção de jóias, de diferentes composições, encontradas em 92 locais diferentes do mundo. Foram adquiridos 25 espectros para cada amostra e PLS-DA permitiu a classificação em função da composição e origem geográfica.

Os modelos quimiométricos usados neste trabalho de tese foram PCA, PLS-DA, SIMCA e KNN.

A PCA<sup>55-58</sup> é um dos métodos mais comuns para análise de informações, sendo utilizado para transformar, extrair e reduzir informações relevantes de dados complexos, tornando-os de mais fácil interpretação. A vantagem desta redução é a possibilidade de visualizar a distribuição espacial das amostras, influenciada pelas variáveis originais, em gráficos. Aplicando-se um algoritmo de PCA num conjunto de variáveis, o conjunto original destas variáveis é substituído por um novo conjunto de variáveis denominado de componentes principais (PCs). A primeira componente principal é aquela situada na direção de maior variação dos dados; a segunda é ortogonal à primeira e em uma direção que lhe permita, também, abranger a maior variação nos dados, e assim por diante. Cada amostra é representada por um ponto no espaço multidimensional, do qual é possível extrair informações sobre a mesma e/ou sobre agrupamentos ou classes que apresentem características semelhantes. Assim, tem-se uma visão estatisticamente simples do conjunto de dados, além de permitir uma visão de correlações existentes entre amostras e/ou variáveis.

A classificação por PLS-DA<sup>55,59,60</sup> baseia-se no PLS, que é um método que utiliza a decomposição das componentes principais. No PLS-DA

utilizam-se classes, enquanto que no PLS utilizam-se concentrações. Fundamenta-se, basicamente, na decomposição da matriz  $\mathbf{X}$  e da matriz  $\mathbf{Y}$  em matrizes menores denominadas “*scores*”, “*loadings*” e resíduos estatísticos.

As matrizes são decompostas da seguinte forma:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP} + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ} + \mathbf{F}$$

sendo  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  os *scores* das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente, e  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{Q}$  os *loadings* das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente.  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{F}$  são os erros do processo de regressão PLS.

Essas duas equações resultam na seguinte correlação linear:

$$\mathbf{U} = \mathbf{b} * \mathbf{T}$$

onde  $\mathbf{b}$  é o coeficiente de correlação que será utilizado para propor o modelo de classificação.

A classificação SIMCA<sup>55-57</sup> é construída a partir de modelos baseados em componentes principais, na qual cada classe corresponde a um conjunto. Para cada agrupamento ou classe de amostras é criado um modelo PCA que delimita uma região espacial, construindo-se caixas multidimensionais. Assim, pode-se classificar uma amostra desconhecida como pertencente a uma das classes previamente modeladas, se ela possuir características que permitam que seja inserida na caixa multidimensional de um dos agrupamentos. Na predição SIMCA, uma amostra pode ser classificada como pertencente a uma, a várias ou a nenhuma classe.

A classificação KNN<sup>55,56</sup> utiliza a similaridade pela comparação entre as distâncias das amostras, as quais são obtidas pela distância Euclidiana calculada entre todos os pares do conjunto de dados (conjunto de amostras com classes conhecidas). A classe predita de uma amostra de ensaio é determinada com base na distância euclidiana desta amostra, com relação a k-ésima amostra do conjunto de treinamento. O método mais comum para a validação deste tipo de classificação baseia-se na validação cruzada, na qual as amostras do conjunto de modelagem são retiradas uma de cada vez. Com isto, são determinados quantos vizinhos devem ser considerados para posterior classificação.

## **2 - OBJETIVO**

Avaliar a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em amostras de brinquedos e aplicar métodos para classificação de brinquedos com riscos ou não de toxicidade a estes elementos.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Instrumentação

Para o desenvolvimento dos métodos foi utilizado um laser Q-Switched Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), com taxa de repetição de 10 Hz e espectrômetro modelo ESA3000 (LLA Instruments, Berlin, Alemanha) com óptica Echelle e com detector ICCD. O espectrômetro possibilita a aquisição de sinais do espectro de emissão na região entre 200 e 780 nm, com poder de resolução ( $\lambda/\Delta\lambda$ ) entre 10000 e 20000.

A emissão do plasma foi focalizada na entrada da fibra óptica (1,5 m, 600  $\mu\text{m}$ ) do espectrômetro ESA3000 utilizando um telescópio composto de lentes de sílica fundida de 50 mm e 80 mm. As FIGURAS 3.1.1 e 3.1.2 apresentam o esquema experimental e a foto do sistema LIBS proposto.

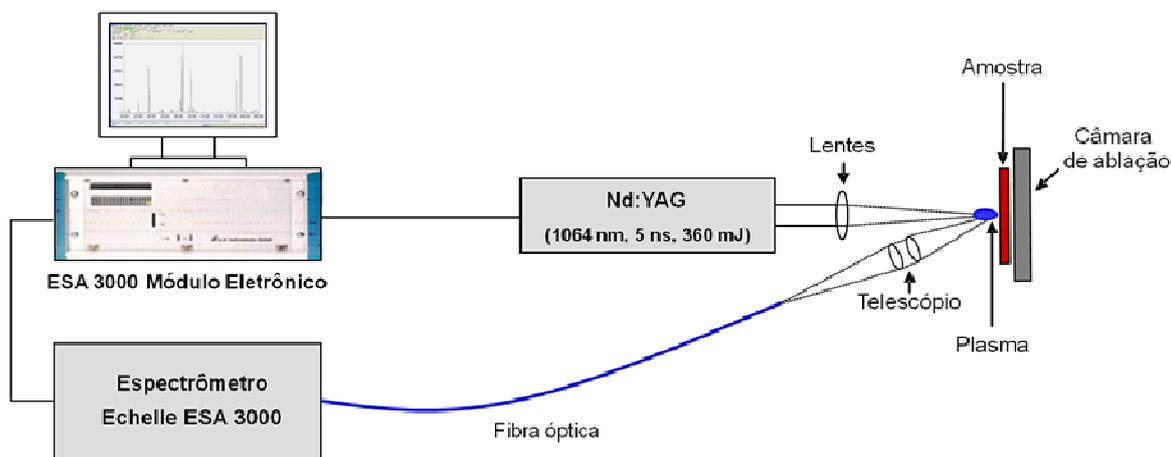


FIGURA 3.1.1 - Arranjo experimental utilizado.

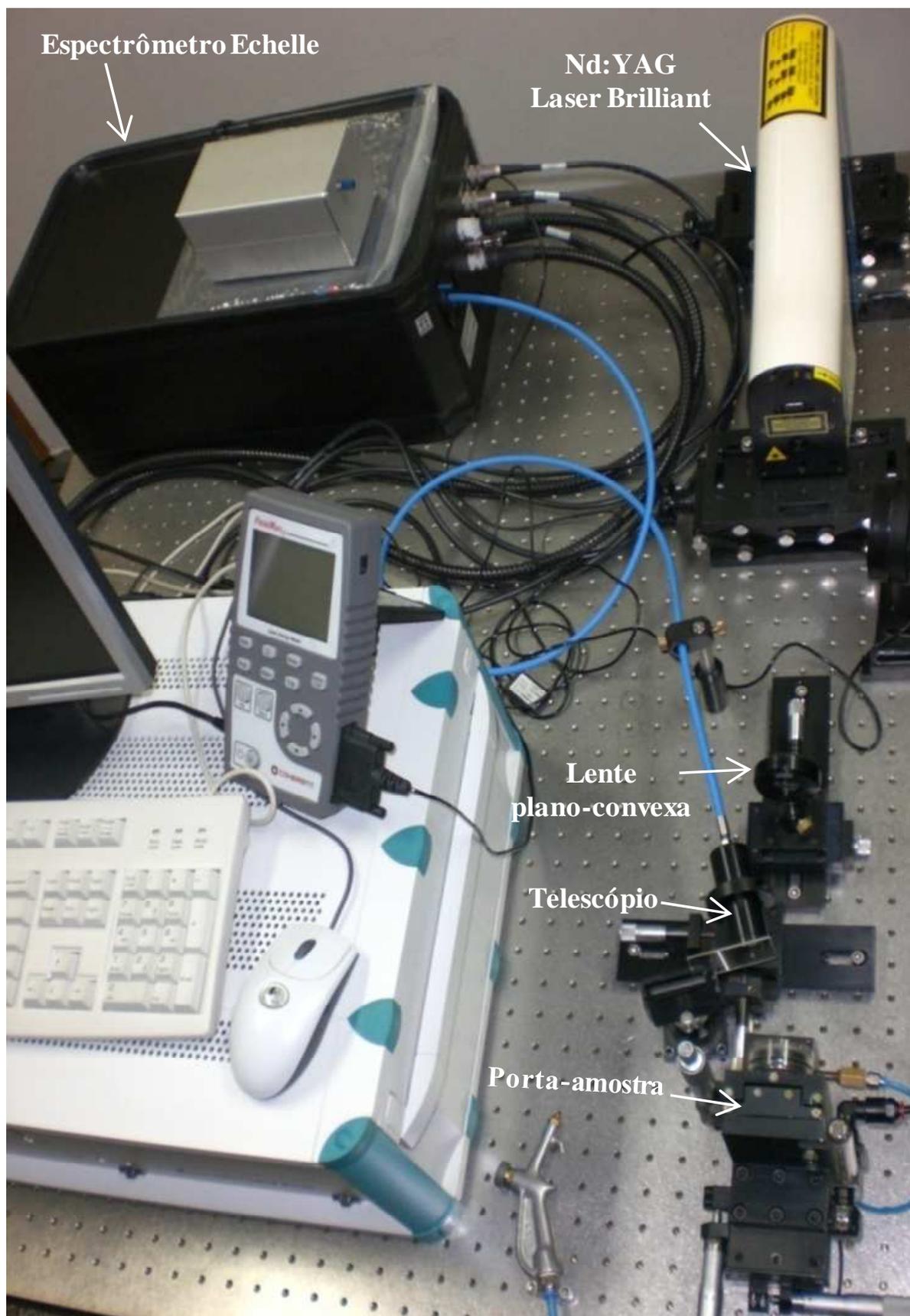


FIGURA 3.1.2 - Foto do arranjo experimental usado nos experimentos com LIBS.

### **3.2 - Amostras**

As 51 amostras de brinquedos (3 unidades de cada) foram adquiridas em pontos comerciais de municípios do Estado de São Paulo que geralmente oferecem produtos de origem não controlada e de baixo custo. Segundo a ABRINQ (Associação Brasileira dos Fabricantes de Brinquedos)<sup>61</sup>, muitos brinquedos entram no país de forma clandestina e são comercializados de forma irregular. Esses produtos não têm garantia de segurança e qualidade.

### **3.3 - Preparo das amostras**

Para a análise das amostras, os brinquedos foram cortados em círculos (discos) de 3,0 e/ou 1,5 cm de diâmetro, fixados em um porta-amostra (FIGURA 3.3.1) e acoplados a um amostrador com controle manual x-y-z desenvolvido no laboratório (FIGURA 3.3.2). Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra por uma lente plano-convexa com 20 cm de distância focal. A distância lente-amostra (LTSD: lens-to-sample distance) foi ajustada de forma a proporcionar um maior valor de área de pico dos elementos de interesse.

Dez espectros acumulados adquiridos em sistema LIBS foram coletados em diferentes posições de cada amostra e a média desses espectros foi utilizada como uma porção amostrada. Para cada brinquedo, três porções foram analisadas. Software ESAWIN, banco de dados NIST e algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB<sup>®</sup> versão 7.0 (MathWorks, Natick, E.U.A.) foram utilizados para aquisição e tratamento dos dados.



FIGURA 3.3.1 - Ilustração da seqüência de preparo de uma amostra de brinquedo e fixação no porta-amostra da câmara de ablação.

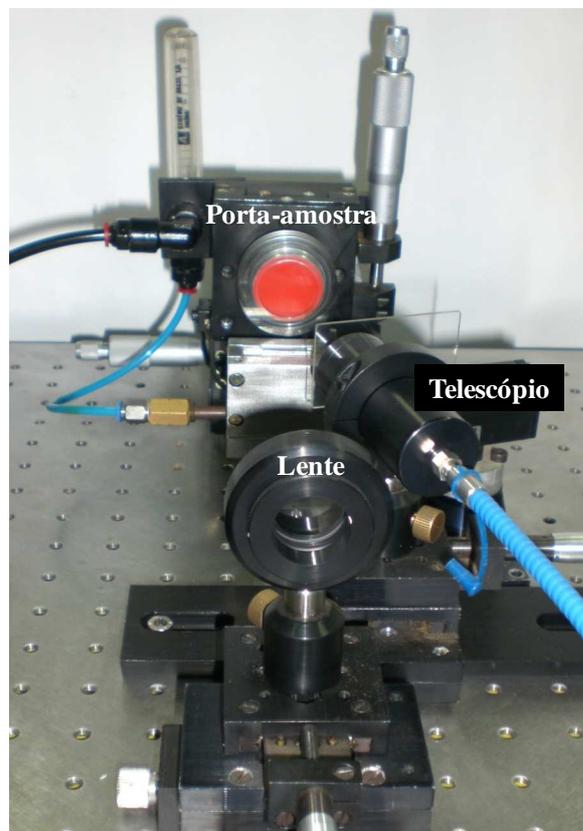


FIGURA 3.3.2 - Esquema experimental apresentando a amostra na câmara de ablação, suporte com lente plano-convexa e telescópio.

### 3.4 - Preparo da amostra para o método comparativo

Para determinação dos elementos de interesse e comparação com métodos convencionais de análise, moeram-se as amostras em moinho criogênico modelo Freezer Mill 6800 (Spex, Metuchen, NJ, EUA) utilizando o seguinte programa: 5 min de pré-congelamento seguido por 10 ciclos de moagem de 3 min com intervalo de 1 min de congelamento entre os ciclos. Em seguida, as amostras foram digeridas em triplicada em forno de micro-ondas modelo ETHOS 1600 (Milestone, Itália), de acordo com o seguinte procedimento: 100 mg de material foram pesados e transferidos para os frascos de TFM<sup>®</sup>, adicionando-se, então, 6,0 ml de 65% v/v HNO<sub>3</sub> e 1,0 ml de 30% m/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os frascos foram fechados, fixados no rotor e este foi posicionado na cavidade do forno de micro-ondas. O programa utilizado para digestão das amostras é apresentado na TABELA 3.4.1. A etapa de segurança (Etapa 2) foi inserida no programa, pois não se conhecia o comportamento das amostras em relação aos reagentes empregados e a pressão resultante durante a decomposição assistida por micro-ondas em recipientes fechados.

Após a digestão, as amostras foram transferidas para frasco tipo Falcon<sup>®</sup>, completando-se o volume para 10 ml com água purificada em sistema Milli-Q. Os digeridos foram analisados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Varian, Vista RL), com as condições operacionais apresentadas na TABELA 3.4.2.

TABELA 3.4.1 - Programa utilizado para digestão das amostras de brinquedos.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	4	120	1000
2*	2	120	0
3	4	200	1000
4	5	220	1000
5	36	220	1000

(\*) Etapa de segurança

TABELA 3.4.2 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.

Parâmetros Operacionais	
Potência aplicada (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma ( $l\ min^{-1}$ )	15,0
Vazão do gás auxiliar ( $l\ min^{-1}$ )	0,5
Vazão do gás de nebulização ( $l\ min^{-1}$ )	0,7
Vazão da amostra ( $ml\ min^{-1}$ )	1,0
Linhas de emissão (nm)	Ba II 493,408
	Cd II 226,502
	Cr II 267,716
	Pb II 220,353

### 3.5 - Preparo das amostras para o teste de lixiviação (ABNT NBR NM 300-3)

Os testes de lixiviação foram realizados em 51 amostras de brinquedos, conforme a Norma ABNT NBR NM 300-3<sup>15</sup>. Pesaram-se 100 mg do material, transferiu-se esta porção para frasco tipo Falcon<sup>®</sup> de 15 ml, e adicionaram-se 5 ml de solução  $0,07\ mol\ l^{-1}$  HCl. Acondicionaram-se as amostras em uma incubadora modelo TE-420 (Tecnal, Brasil), as quais foram agitadas a  $(37 \pm 2)^{\circ}C$  por 1 min, e verificou-se se a acidez das amostras estava entre pH 1,0 e 1,5. Em seguida, agitaram-se as amostras continuamente na mesma temperatura por 1 h e, após, deixou-se em repouso por mais 1 h a  $(37 \pm 2)^{\circ}C$ . Após esse período, as amostras foram filtradas para frascos tipo Falcon<sup>®</sup> e analisadas por ICP OES. A FIGURA 3.5.1 ilustra o procedimento utilizado.

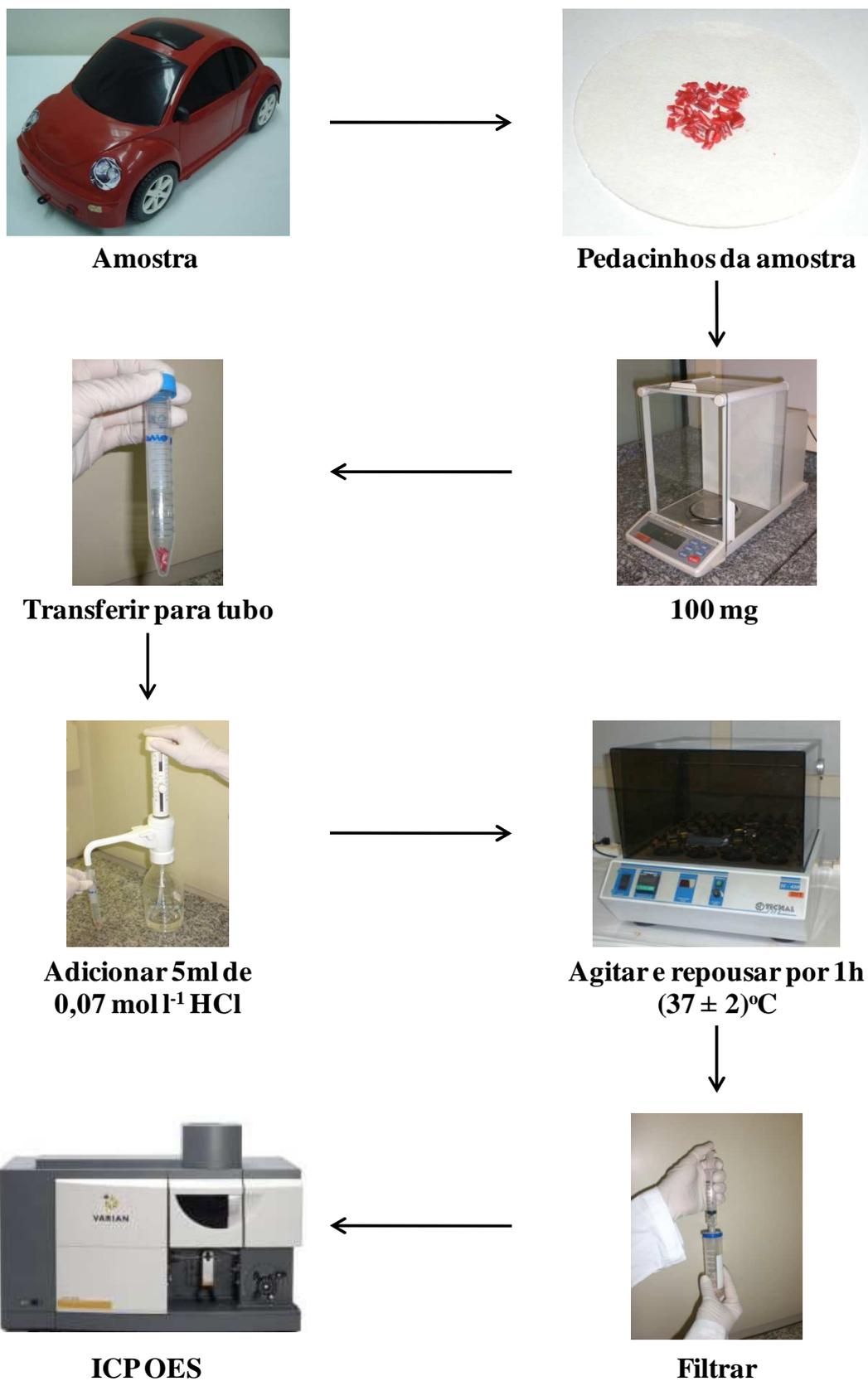


FIGURA 3.5.1 - Procedimento experimental para teste de lixiviação.

### 3.6 - Planejamentos

Ao realizar um experimento, devem-se primeiramente determinar quais são os fatores (variáveis) e as respostas de interesse para o sistema que se deseja avaliar. Uma prática comum em laboratório é realizar experimentos variando cada fator separadamente, enquanto os demais permanecem constantes (univariado). Entretanto, pode-se fazer uso de um planejamento experimental (multivariado) que permite a variação simultânea de todos os fatores experimentais estudados e avaliação da possível interação entre estes fatores que não seria detectável com o clássico método univariado de otimização. Dentre os métodos multivariados, neste trabalho avaliou-se o Planejamento Fatorial Completo  $2^4$  e o Doehlert.

### 3.7 - Planejamento Fatorial Completo $2^4$

O uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos é, em geral, a maneira mais eficiente para estimar os efeitos de diferentes variáveis simultaneamente. São ferramentas importantes para otimização de processos ou sistemas, pois com uma menor quantidade de experimentos fornecem uma maior quantidade de informações sobre a influência das variáveis estudadas<sup>62,63</sup>.

De um modo geral, o planejamento experimental pode ser representado por  $b^a$ , onde  $a$  é o número de fatores e  $b$  o número de níveis escolhidos.

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em dois níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A distribuição destes sinais nos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos

resultados. Experimentos preliminares univariados foram realizados para a escolha dos níveis mínimos e máximos utilizados no planejamento. Nestes experimentos foram monitorados os sinais analíticos de intensidade de emissão, área de pico e razão sinal/ruído (SNR) e, através dessa rápida avaliação, chegou-se aos limites mínimos e máximos mostrados na TABELA 3.7.1. O número máximo de pulsos foi definido não só pelos sinais analíticos, mas também em função da espessura da amostra. Em alguns casos o uso de um número elevado de pulsos provocava a perfuração de algumas amostras.

Os sinais para os efeitos de interação entre todas as variáveis do planejamento, realizando todas as combinações possíveis, são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste<sup>62,63</sup>.

Neste trabalho, o planejamento fatorial completo  $2^4$  foi aplicado ao sistema LIBS para determinar a importância de cada variável e suas possíveis interações na determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos. As variáveis instrumentais que compreendem a energia do pulso, número de pulsos, tempo de atraso após o pulso do laser (delay) e tempo de integração foram estudadas simultaneamente, sendo avaliadas como respostas à área do pico. A amostra selecionada para este estudo foi o brinquedo carro 1.

Os experimentos (TABELA 3.7.1) foram realizados em ordem aleatória para evitar um possível erro sistemático que pudesse ser interpretado com os valores dos efeitos significativos, e os cálculos dos efeitos e erros foram realizados conforme descrito na literatura<sup>62</sup>.

TABELA 3.7.1 - Planejamento fatorial completo  $2^4$ .

Experimento	Ordem	Energia por pulso	Tempo de integração	Tempo de atraso	Número de pulsos
1	11	-1	-1	-1	-1
2	5	1	-1	-1	-1
3	7	-1	1	-1	-1
4	12	1	1	-1	-1
5	16	-1	-1	1	-1
6	10	1	-1	1	-1
7	6	-1	1	1	-1
8	3	1	1	1	-1
9	13	-1	-1	-1	1
10	9	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1	1
12	14	1	1	-1	1
13	8	-1	-1	1	1
14	2	1	-1	1	1
15	15	-1	1	1	1
16	4	1	1	1	1
<b>Legenda</b>	-1	100 mJ	2 $\mu$ s	1 $\mu$ s	20
	1	250 mJ	4 $\mu$ s	4 $\mu$ s	50

### 3.8 - Matriz Doehlert

A matriz ou planejamento Doehlert é uma alternativa útil e atrativa aos planejamentos experimentais de segunda ordem. Os pontos da matriz Doehlert correspondem aos vértices de um hexágono gerado de um simplex regular e, em geral, o número total de pontos experimentais no planejamento é igual a  $k^2+k+pc$ , onde  $k$  é o número de fatores e  $pc$  é o número de experimentos

no ponto central. Uma importante propriedade do planejamento Doehlert diz respeito ao número de níveis que cada variável possui. Além disso, este planejamento necessita de um menor número de experimentos em relação ao planejamento composto central sendo, portanto, mais eficiente. Esse menor número de experimentos para se chegar à região ótima vem do fato de que o domínio da vizinhança é facilmente explorado pelo ajuste de poucos experimentos, já que o próximo hexágono utiliza pontos experimentais já explorados pelo hexágono anterior<sup>62-64</sup>.

Cada planejamento Doehlert é definido em função do número de variáveis e dos valores codificados ( $x_i$ ) da matriz experimental. A relação entre os valores experimentais e os valores codificados é dada pela Equação 1.

$$x_i = \left( \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $x_i$  é o valor codificado para o nível do fator  $i$ ;  $z_i$  é o seu valor experimental;  $\Delta z_i$  é a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior;  $\beta_d$  é o maior valor limite codificado na matriz para cada fator e  $z_i^0$  é o valor experimental no ponto central.

A matriz do planejamento Doehlert para as quatro variáveis estudadas e os respectivos valores decodificados é mostrada na TABELA 3.8.1. As repetições foram realizadas em torno do ponto central (ensaio experimental 21) num total de cinco replicatas.

As respostas avaliadas foram os valores em área de pico para cada elemento, sendo posteriormente calculados os efeitos das variáveis e construídos os modelos de regressão linear múltipla (Multiple Linear Regression – MLR)

individuais, ao nível de significância de 0,05, através de planilhas eletrônicas elaboradas no software Excel (Microsoft, USA)<sup>62,63</sup>.

TABELA 3.8.1 - Matriz Doehlert para otimização de quatro variáveis aplicadas ao sistema LIBS.

<b>Experimento</b>	<b>Ordem</b>	<b>X<sub>1</sub></b> (T <sub>int</sub> /μs)	<b>X<sub>2</sub></b> (Energia/mJ)	<b>X<sub>3</sub> (Pulsos)</b>	<b>X<sub>4</sub></b> (T <sub>atraso</sub> /μs)
<b>1</b>	14	1 (7)	0 (250)	0 (50)	0 (2)
<b>2</b>	16	0,5 (5,5)	0,866 (350)	0 (50)	0 (2)
<b>3</b>	21	0,5 (5,5)	0,289 (280)	0,817 (70)	0 (2)
<b>4</b>	25	0,5 (5,5)	0,289 (280)	0,204 (55)	0,791 (3)
<b>5</b>	2	-1 (1)	0 (250)	0 (50)	0 (2)
<b>6</b>	15	-0,5 (2,5)	-0,866 (150)	0 (50)	0 (2)
<b>7</b>	8	-0,5 (2,5)	-0,289 (215)	-0,817 (30)	0 (2)
<b>8</b>	12	-0,5 (2,5)	-0,289 (215)	-0,204 (45)	-0,791 (1)
<b>9</b>	3	0,5 (5,5)	-0,866 (150)	0 (50)	0 (2)
<b>10</b>	7	0,5 (5,5)	-0,289 (215)	-0,817 (30)	0 (2)
<b>11</b>	17	0,5 (5,5)	-0,289 (215)	-0,204 (45)	-0,791 (3)
<b>12</b>	12	-0,5 (2,5)	0,866 (350)	0 (50)	0 (2)
<b>13</b>	22	0 (4)	0,577 (315)	-0,817 (30)	0 (2)
<b>14</b>	6	0 (4)	0,577 (315)	-0,204 (45)	-0,791 (1)
<b>15</b>	20	-0,5 (2,5)	0,289 (280)	0,817 (70)	0 (2)
<b>16</b>	11	0 (4)	-0,577 (180)	0,817 (70)	0 (2)
<b>17</b>	1	0 (4)	0 (250)	0,613 (65)	-0,791 (1)
<b>18</b>	18	-0,5 (2,5)	0,289 (280)	0,204 (55)	0,791 (3)
<b>19</b>	23	0 (4)	-0,577 (180)	0,204 (55)	0,791 (3)
<b>20</b>	9	0 (4)	0 (250)	-0,613 (35)	0,791 (3)
<b>21*</b>	5	0 (4)	0 (250)	0 (50)	0 (2)

(\*) Ponto Central com cinco replicatas

### 3.9 - Análise térmica

A identificação dos polímeros das amostras de brinquedos foi feita por DSC (calorimetria exploratória diferencial - do inglês *differential scanning calorimetry*). Para tanto, utilizou-se DSC de fluxo de calor modelo TA-QS100 (TA Instruments) com taxa de aquecimento de 20°C/min. As amostras foram aquecidas de 25 a 280 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> sob uma vazão de 50 ml/min.

### 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises de microscopia eletrônica foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP. As amostras foram recobertas com platina durante 80 s no metalizador modelo MED 020 (Bal-Tec). As micrografias das crateras foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo Stereoscan 440, utilizando detector de elétrons secundários.

### 3.11 - Curvas de Calibração

A calibração é uma das principais dificuldades encontradas na análise direta de sólidos. Neste trabalho foram avaliadas duas estratégias de calibração.

A primeira envolve a construção das curvas de calibração utilizando a calibração univariada. Todas as amostras tiveram a concentração dos analitos determinadas por ICP OES e, em seguida, foram divididas em dois conjuntos (calibração e validação).

Na segunda estratégia, curvas foram construídas a partir dos polímeros misturados com os pigmentos à base de Ba ( $\text{BaSO}_4$ ), Cd (Pigment Red 108 (CAS Number: 58339-34-7)<sup>65</sup>, Cr e Pb (Pigment Red 104 (CAS Number:12656-85-8)<sup>66</sup>. A mistura de cada polímero com cada pigmento foi colocada em uma injetora modelo 350 Plus (Battenfeld), com temperatura de injeção de 200 °C e pressão de 70 bar. O ciclo de injeção consistiu em 23 s mais 17 s de resfriamento. Em cada ciclo, 4 placas de (4,0 x 3,5) cm foram moldadas (FIGURA 3.11.1). As placas foram produzidas gentilmente por uma empresa do Estado de São Paulo, que solicitou sigilo, e doadas ao Grupo de Espectrometria Atômica do CENA pelo CETEA (Centro de Tecnologia de Embalagem) do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). A análise das pastilhas foi feita nas condições obtidas com o planejamento Doehlert.



FIGURA 3.11.1 - Placas poliméricas obtidas após a mistura com pigmentos apropriados.

As placas poliméricas confeccionadas para construir as curvas de calibração também foram digeridas em forno micro-ondas utilizando o programa apresentado na TABELA 3.4.1. Após a digestão, as amostras foram transferidas para frascos tipo Falcon<sup>®</sup>, completando-se o volume para 10 ml com água purificada em sistema Milli-Q<sup>®</sup>. Os digeridos foram analisados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Varian, Vista RL), com as condições operacionais mostradas na TABELA 3.11.1.

TABELA 3.11.1 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações por ICP OES.

<b>Parâmetros Operacionais</b>	
Potência aplicada (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (l min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão do gás auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	0,5
Vazão do gás de nebulização (l min <sup>-1</sup> )	0,7
Vazão da amostra (ml min <sup>-1</sup> )	1,0
Linhas de emissão (nm)	Ba II 493,408 Cd II 326,105 Cr II 284,984 Pb II 283,305

### 3.12 - Classificação dos brinquedos

Para a construção do modelo de classificação selecionaram-se 51 amostras de brinquedos que foram analisadas por LIBS e ICP OES. As análises por ICP OES tiveram como objetivo determinar a concentração dos elementos Cd, Cr e Pb a fim de conhecer quais amostras continham teores acima dos valores permitidos pela Norma ABNT NBR NM 300-3<sup>15</sup>. A estratégia adotada foi construir modelos de classificação para diferenciar amostras com teores abaixo e acima dos previstos na norma. Entretanto, esta norma só trata da concentração dos elementos presentes na solução resultante do teste de lixiviação. Assim, selecionaram-se as amostras que apresentaram concentrações totais dos elementos potencialmente tóxicos acima dos valores determinados pela norma, considerando-se o risco potencial dos elementos serem lixiviados, quando presentes em concentrações acima dos limites estipulados. As amostras que poderiam ser consideradas como potencialmente tóxicas receberam o número 2 e as amostras que estivessem abaixo dos valores estipulados pela norma receberam o número 1.

A TABELA 3.12.1 mostra as concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de brinquedos após análise por ICP OES e os valores adotados para as amostras acima (valor 2) e abaixo dos recomendados pela norma (valor 1).

As amostras (na forma de discos) também foram analisadas por LIBS e regiões de comprimento de onda (214,420-214,465; 226,480-226,520; 228,780-228,830; 205,530-205,590; 266,567-266,633; 284,285-284,368; 312,450-312,542; 357,827-357,906 e 220,306 - 220,425, dados em nm) com linhas de emissão de Cd, Cr e Pb foram selecionadas. A FIGURA 3.12.1a-c mostra os fragmentos selecionados para Cd, Cr e Pb, respectivamente. Todos os sinais estão na mesma escala para facilitar a comparação entre eles.

Os modelos de classificação PLS-DA, SIMCA e KNN foram avaliados com o software Pirouette versão 4.0 rev. 2 (Infometrix, Inc., Bothell, EUA). Para os modelos avaliados, a matriz  $\mathbf{X}$  foi representada pelas regiões de comprimento de onda selecionadas e a matriz  $\mathbf{Y}$  foi representada pelas classes (acima da norma-2 e abaixo da norma-1).

Primeiramente, calculou-se uma PCA utilizando-se todas as linhas selecionadas (FIGURA 3.12.1), com o objetivo de realizar uma análise exploratória dos dados. Então, estes foram centrados na média e, através do gráfico dos *scores*, 40 amostras foram selecionadas para construção dos modelos e 11 amostras foram utilizadas para validação. Esses conjuntos de amostras foram utilizados em todos os modelos de classificação propostos (PLS-DA, KNN e SIMCA).

No caso do Cr e Pb, foi possível selecionar as mesmas amostras para os conjuntos de calibração e validação dos dados. Entretanto, para Cd as amostras escolhidas foram diferentes.

Ba não foi avaliado nos modelos de classificação pois, não continha um número suficiente de amostras com concentrações abaixo e acima da norma.

TABELA 3.12.1 – Concentração total de Cd, Cr e Pb em amostras de brinquedos obtidas após análise por ICP OES e as classes adotadas para concentrações acima (2) e abaixo (1) da norma. Incertezas são representadas por desvio padrão de  $\pm 1$  (n = 3).

Nº	Brinquedos	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd	Cr	Pb
1	CV	36,7 ± 1,5	214 ± 6	1245 ± 60	1	2	2
2	CA	114 ± 3	285 ± 8,0	1460 ± 50	2	2	2
3	OV	4,1 ± 0,0	3,7 ± 0,0	13 ± 3	1	1	1
4	SPV	15,7 ± 0,4	12,9 ± 1,0	76 ± 4	1	1	1
5	SPA**	3,8 ± 0,3	6,5 ± 0,2	13,6 ± 0,9	1	1	1
6	JV	55,2 ± 0,6	373 ± 6	2170 ± 40	1	2	2
7	CAM*	4,3 ± 0,1	3,0 ± 0,7	<10	1	1	1
8	CVE	410 ± 30	95 ± 6	491 ± 47	2	2	2
9	MFA	26 ± 3	2775 ± 50	16370 ± 220	1	2	2
10	MFV	9,9 ± 0,6	1045 ± 65	6230 ± 420	1	2	2
11	FV**	143 ± 7	110 ± 7	576 ± 17	2	2	2
12	JC*	70 ± 6	126 ± 1	666 ± 12	1	2	2
13	AO	4,2 ± 0,2	2,7 ± 0,4	<10	1	1	1
14	OVER*	21,5 ± 1,0	6,4 ± 0,2	25 ± 8	1	1	1
15	BA	17,2 ± 0,1	39,8 ± 0,6	182 ± 5	1	1	2
16	BAE**	104 ± 3	89 ± 4	455 ± 17	1	2	2
17	BV**	26,2 ± 0,7	107 ± 1	560 ± 10	1	2	2
18	BVER*,**	271 ± 4	180 ± 4	960 ± 12	2	2	2
19	GA*	56,4 ± 0,9	92,7 ± 0,5	482 ± 10	1	2	2
20	JCV	215 ± 2	56,7 ± 0,7	310 ± 8	2	1	2
21	JCA	80 ± 3	97 ± 3	511 ± 22	1	2	2
22	POR	75,2 ± 0,3	117 ± 1	580 ± 10	1	2	2
23	BOA	2,1 ± 0,3	6,1 ± 0,2	<10	1	1	1
24	OVG	12,1 ± 0,3	150 ± 3	787 ± 25	1	2	2
25	LV1B	3,4 ± 0,2	<0,4	<10	1	1	1
26	LA1B*	3,8 ± 0,2	<0,4	<10	1	1	1
27	LV4B	3,4 ± 0,1	185 ± 7	1065 ± 30	1	2	2
28	LA4B	3,2 ± 0,0	2,3 ± 0,3	<10	1	1	1
29	LVSb	3,4 ± 0,1	2,7 ± 0,2	<10	1	1	1
30	LASb	3,7 ± 0,4	<0,4	<10	1	1	1
31	ELV	3,5 ± 0,2	167 ± 2	988 ± 13	1	2	2
32	ELL*	185 ± 10	<0,4	<10	2	1	1
33	ELA*	260 ± 9	283 ± 13	1700 ± 43	2	2	2
34	ELAZ	3,7 ± 0,2	<0,4	<10	1	1	1
35	CRB	29,1 ± 1	370 ± 2	2030 ± 22	1	2	2
36	MCL	148 ± 1	15,6 ± 0,2	78 ± 3	2	1	1
37	EDIAZ	47,8 ± 0,5	34,8 ± 0,3	155 ± 6	1	1	2
38	TEL**	233 ± 2	290 ± 2	1610 ± 30	2	2	2
39	TAM	13,8 ± 0,3	50,9 ± 0,3	245 ± 14	1	1	2
40	PAM	82,2 ± 1	729,2 ± 1	3410 ± 13	1	2	2
41	PVER	2,0 ± 0,8	376 ± 4	2087 ± 15	1	2	2
42	BAS*	105 ± 1,1	288 ± 3	1530 ± 8	2	2	2
43	OFF*	<1,0	13,4 ± 0,4	80 ± 4	1	1	1
44	CBS**	10,5 ± 0,4	350 ± 8	1980 ± 57	1	2	2
45	CPU**	208 ± 6	240 ± 16	1240 ± 37	2	2	2
46	EDIVER*,**	1,3 ± 0,2	317 ± 3	1770 ± 15	1	2	2
47	FVER	<1,0	93,8 ± 0,5	510 ± 11	1	2	2
48	FAZ	<1,0	2,7 ± 0,2	<10	1	1	1
49	BONV	23,2 ± 1	247 ± 2	1325 ± 18	1	2	2
50	JCOZ**	<1,0	11,6 ± 0,3	<10	1	1	1
51	JS**	1,9 ± 0,1	13,9 ± 0,5	27 ± 4	1	1	1

ABNT NBR NM 300-3 e EN 71-3:2002 (Cd: 75 mg kg<sup>-1</sup>, Cr: 60 mg kg<sup>-1</sup>, Pb: 90 mg kg<sup>-1</sup>)

Classe 1: abaixo da norma; Classe 2: acima da norma

\* Amostras selecionadas para validação de Cr e Pb; \*\*amostras selecionadas para validação de Cd

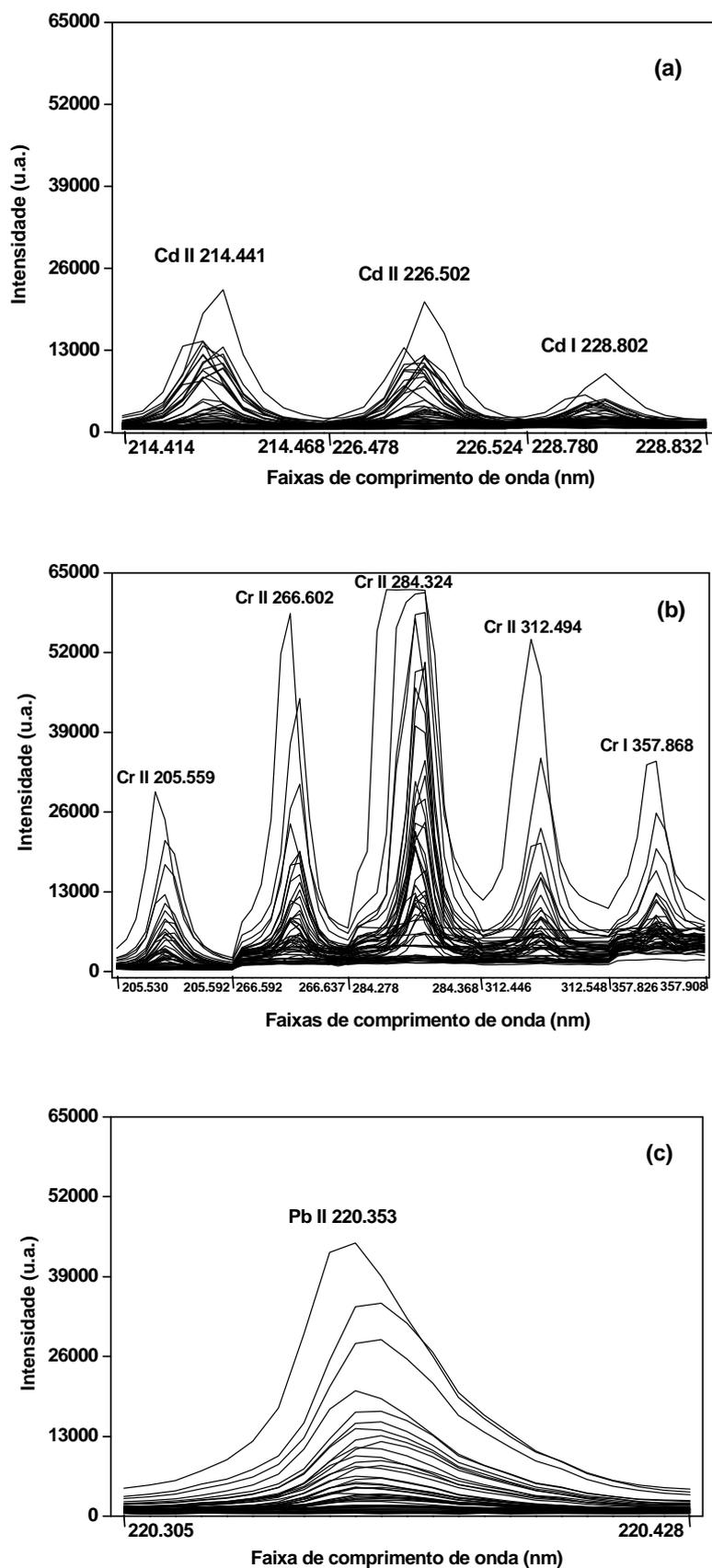


FIGURA 3.12.1 - Fragmentos de espectros de emissão selecionados para (a) Cd, (b) Cr e (c) Pb.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Avaliação de parâmetros instrumentais no sistema LIBS

O sistema LIBS utilizado neste trabalho de tese foi desenvolvido no próprio laboratório. Os espectros LIBS apresentam um número grande de pontos e linhas de emissão, fazendo com que o tratamento dos dados seja demorado. Para minimizar este problema, desenvolveu-se um programa em ambiente Matlab<sup>®</sup>, possibilitando a análise dos espectros e obtendo os valores de área de pico, SNR e intensidades de emissão corrigidas. Esse programa foi desenvolvido pelo Dr. Jez W. B. Braga, professor adjunto do Departamento de Química da UnB. Para o cálculo da intensidade, área e razão sinal/ruído (SNR) calculou-se inicialmente o sinal do fundo. Para isso, determinou-se a média do sinal de fundo em dois intervalos, um antes ( $I_{\text{antes}}$ ) e outro depois do pico ( $I_{\text{depois}}$ ), conforme ilustração da FIGURA 4.1.1. O cálculo foi realizado em um fragmento de espectro obtido por LIBS utilizando a amostra carro 1.

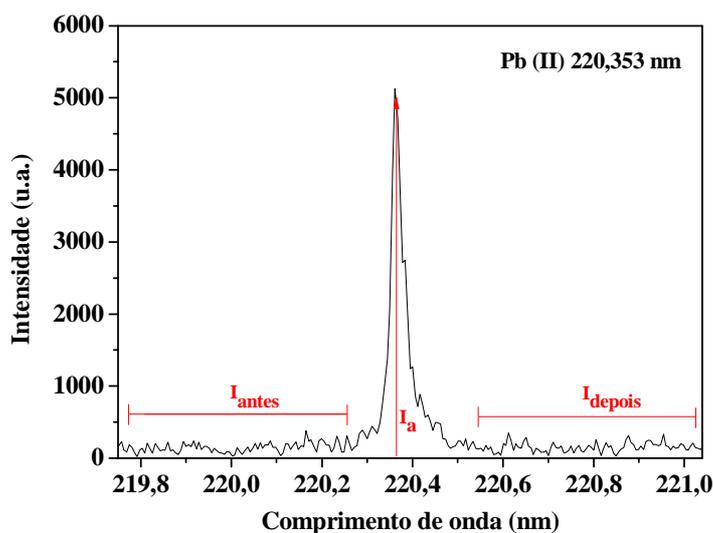


FIGURA 4.1.1 - Fragmento de um espectro de emissão obtido para a amostra carro 1.

Os valores de intensidade corrigida foram determinados pela subtração da intensidade máxima do pico ( $I_a$ ) pela média dos sinais do fundo ( $I_{antes}$  e  $I_{depois}$ ), de acordo com a (Equação 2):

$$I_t = I_a - (I_{antes} + I_{depois})/2 \quad \text{(Equação 2)}$$

onde:  $I_t$  é o sinal de emissão após correção;  $I_a$  é o sinal de emissão do analito sem correção.

A razão sinal/ruído (SNR) foi obtida dividindo o sinal corrigido pelo desvio padrão médio da flutuação das intensidades de emissão nos dois intervalos antes e após o pico que foram considerados para estimativa do sinal do fundo. A área de pico foi obtida pelo método de integração por trapézios.

Os parâmetros de intensidade de emissão corrigida, área de pico e razão sinal-ruído (SNR) de uma linha de interesse foram então obtidos automaticamente pelo programa Matlab<sup>®</sup>.

## 4.2 - Avaliação da distância lente-amostra (LTSD)

Variou-se a distância lente-amostra (LTSD) de 16,5 a 20 cm. Como a distância focal da lente é de 20 cm (foco), nenhum estudo foi realizado com uma distância focal maior, evitando-se, desta forma, a ruptura dielétrica do ar na superfície da amostra. À medida que a distância focal é diminuída, a maioria da energia do laser é depositada no material<sup>67</sup>, aumentando o diâmetro da cratera na amostra. Dessa forma, a irradiância do laser na superfície da amostra depende da distância lente-amostra e afeta as intensidades de emissão e a massa removida por ablação<sup>68</sup>. Os resultados obtidos para Ba II (455,404 nm), Cd II (214,441 nm), Cr II (284,326 nm) e Pb II (220,353 nm) utilizando-se a

amostra carro 1 são apresentados na FIGURA 4.2.1. Neste estudo, à distância lente-amostra correspondente a 18,0 cm apresentou os melhores resultados e, desta forma, foi utilizada para experimentos posteriores.

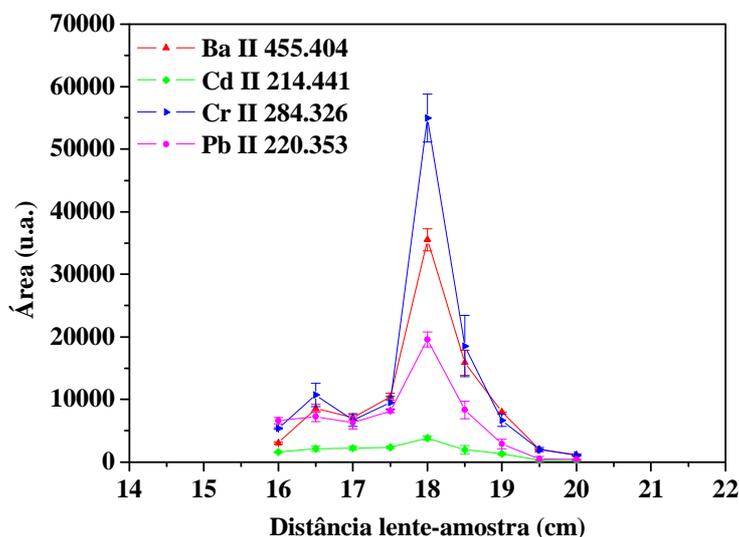


FIGURA 4.2.1 - Avaliação da área de pico para Ba, Cd, Cr e Pb em função da distância lente-amostra (LTSD). Comprimento de onda em nm. Condição: 10 pulsos, 2  $\mu$ s de tempo de atraso, 5  $\mu$ s de tempo de integração e 350 mJ/pulso.

### 4.3 - Planejamento Fatorial completo $2^4$

O planejamento fatorial foi aplicado buscando-se determinar a importância de cada variável e suas possíveis interações. Os gráficos de Pareto apresentados na FIGURA 4.3.1 mostram os efeitos obtidos com a combinação de todas as variáveis, sendo os valores apresentados em módulo. Através desses gráficos, podem-se observar quais variáveis são estatisticamente significativas, ao nível de 95% de confiança, definido pela linha vertical tracejada.

Pelos resultados apresentados nos gráficos de Pareto, pode-se verificar que, de maneira geral, as variáveis estudadas, energia do laser, tempo

de atraso, número de pulsos e tempo de integração, apresentaram interações. Dessa forma, pode-se justificar a importância do uso de planejamentos que avaliem todas as variáveis simultaneamente, o que não é possível usando o método univariado. As quatro variáveis estudadas foram então consideradas no processo de otimização empregando a matriz Doehlert.

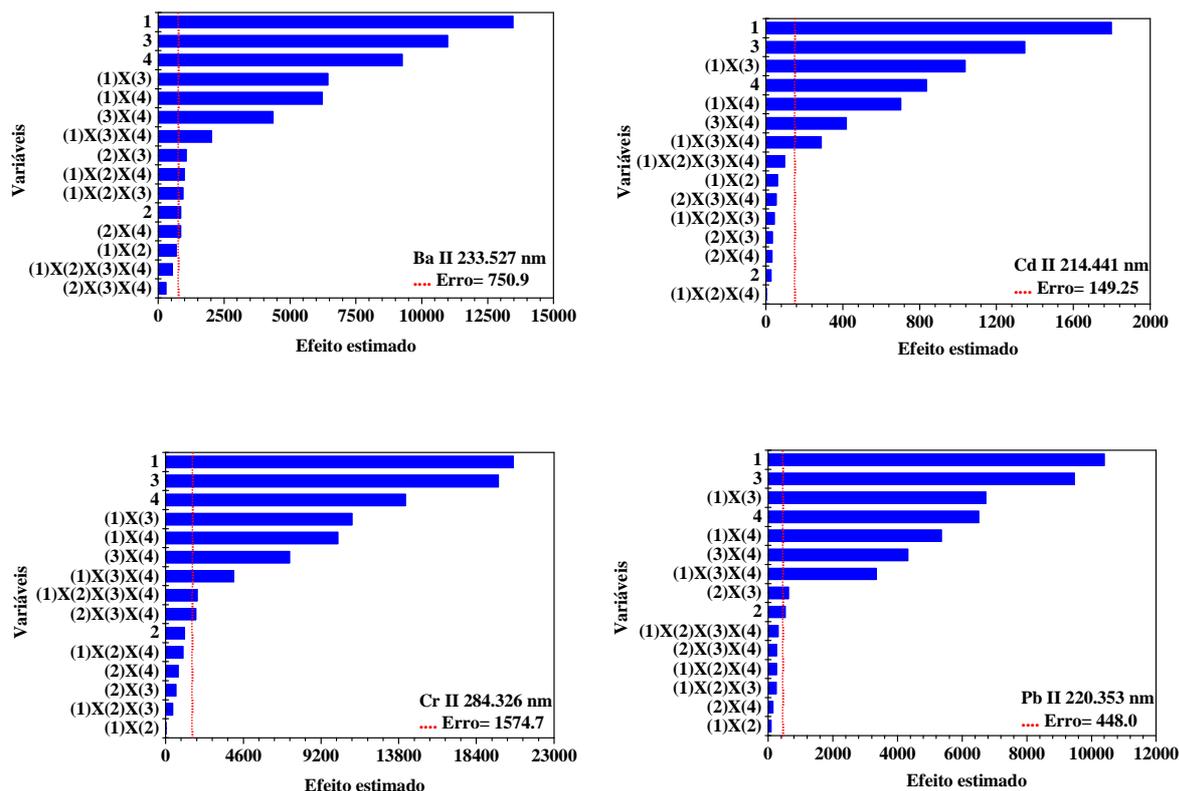


FIGURA 4.3.1 - Gráficos de Pareto obtidos pelo planejamento fatorial completo para Ba, Cd, Cr e Pb. Variáveis: [1] Energia (mJ), [2] Tempo de integração ( $\mu$ s), [3] Tempo de atraso ( $\mu$ s) e [4] Número de pulsos.

#### 4.4 - Matriz Doehlert

Uma característica do planejamento Doehlert é que o número de níveis não é o mesmo para todas as variáveis. Esta propriedade permite a

escolha de quais variáveis serão avaliadas em um número maior ou menor de níveis.

Os níveis de cada variável foram selecionados a partir dos resultados obtidos no gráfico de Pareto, de forma que as variáveis mais significativas pudessem ser avaliadas em um número maior de níveis. A variável número de pulsos ( $N_p$ ) foi estudada em 5 níveis; energia do pulso do laser ( $E$ ) e tempo de atraso ( $T_{\text{atraso}}$ ) em 7 níveis e tempo de integração ( $T_{\text{int}}$ ) em 3 níveis (TABELA 3.8.1, pag. 30). As áreas de pico para os elementos avaliados em cada ponto experimental Doehlert estão representados na FIGURA 4.4.1.

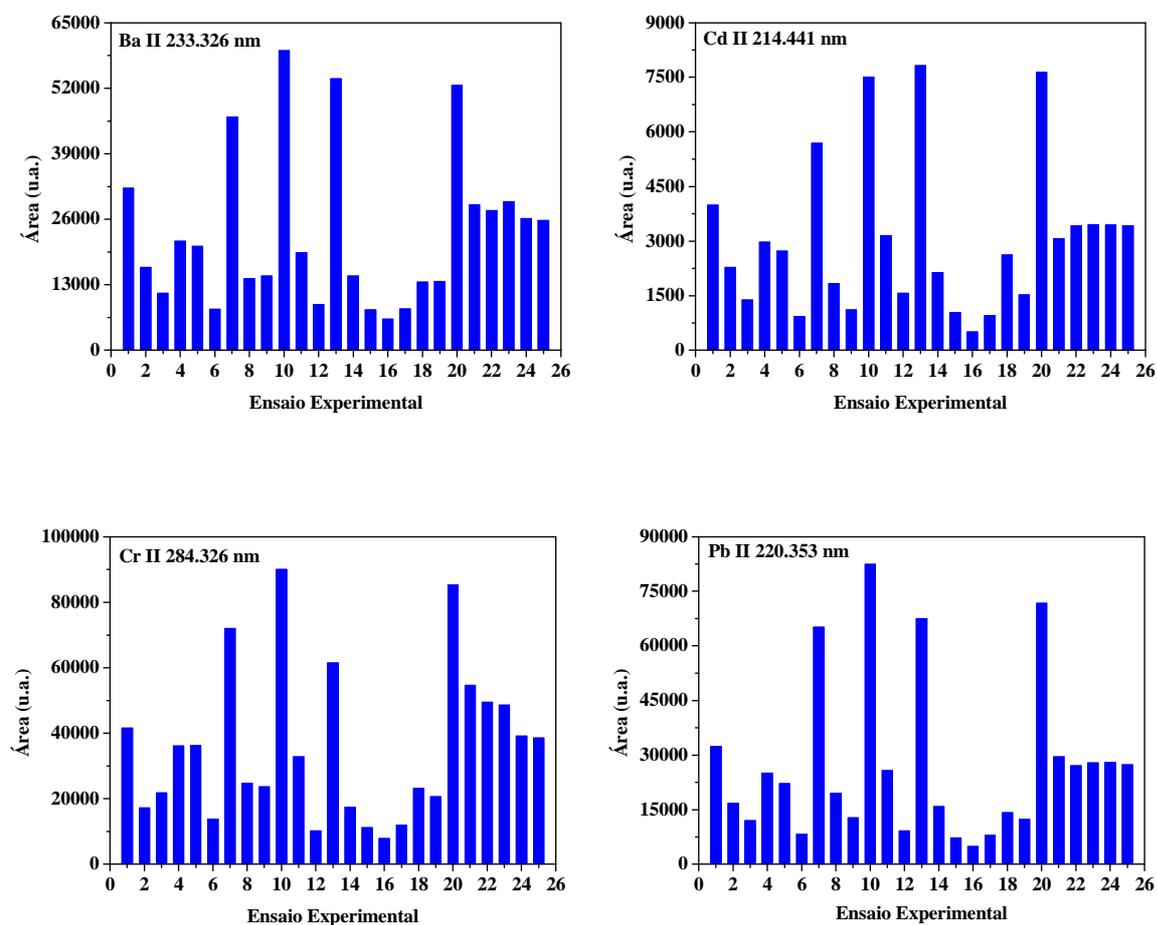


FIGURA 4.4.1 - Áreas dos sinais de intensidade de emissão de Ba II (233,326 nm); Cd II (214,441 nm); Cr II (284,326 nm) e Pb II (220,353 nm) em cada ensaio experimental do planejamento Doehlert.

A FIGURA 4.4.1 mostra os pontos experimentais com os respectivos valores de área de pico. Visando encontrar uma condição que favorecesse todos os elementos, e observando os resultados obtidos, adotou-se a condição do ponto 10 para todos os elementos apesar deste não ter apresentado a maior área de pico para Cd. Os ensaios experimentais de 21 a 25 representam as repetições no ponto central e, através deles pode-se notar razoável repetibilidade nos valores obtidos.

Para cada elemento foi estabelecido um modelo de regressão linear múltipla (MLR). A Equação 3<sup>64</sup> mostra a forma genérica deste modelo:

$$z = b_0 + b_1I + b_2E + b_3P + b_4D + b_{11}I^2 + b_{22}E^2 + b_{33}P^2 + b_{44}D^2 + b_{12}IE + b_{13}IP + b_{14}ID + b_{23}EP + b_{24}ED + b_{34}PD \quad \text{Equação 3}$$

onde  $z$  é a resposta (área de pico);  $b$ , corresponde aos coeficientes da regressão;  $I$ , à variável tempo de integração,  $E$ , à variável energia;  $P$ , à variável número de pulsos e  $D$ , à variável tempo de atraso.

A FIGURA 4.4.2 mostra os gráficos de contorno para Ba, sendo que comportamento similar foi obtido para Cd, Cr e Pb, e, desta forma não houve necessidade de usar outro tipo de planejamento para definir as condições apropriadas para realização dos experimentos. O gráfico de contorno das variáveis  $T_{\text{int}}$  versus  $N_p$  aumenta de baixo para cima e da esquerda para a direita, indicando que tanto o  $T_{\text{int}}$  como  $N_p$  deveriam ser aumentados. O gráfico  $T_{\text{int}}$  versus  $T_{\text{atraso}}$  mostra que se deve aumentar o  $T_{\text{int}}$  e diminuir o  $T_{\text{atraso}}$ . Para  $T_{\text{atraso}}$  versus  $N_p$ , deve-se aumentar o  $N_p$  e diminuir o  $T_{\text{atraso}}$ . No gráfico  $T_{\text{atraso}}$  versus  $E$ , observou-se um comportamento diferente dos demais, mas, pode-se concluir que a energia/pulso mais adequada está em torno de 250 mJ.

Desta forma, assumiu-se que a melhor condição de trabalho foi obtida com 50 pulsos,  $T_{\text{int}}$  de 6,0  $\mu\text{s}$ ,  $T_{\text{atraso}}$  de 1,0  $\mu\text{s}$  e energia/pulso de 250 mJ.

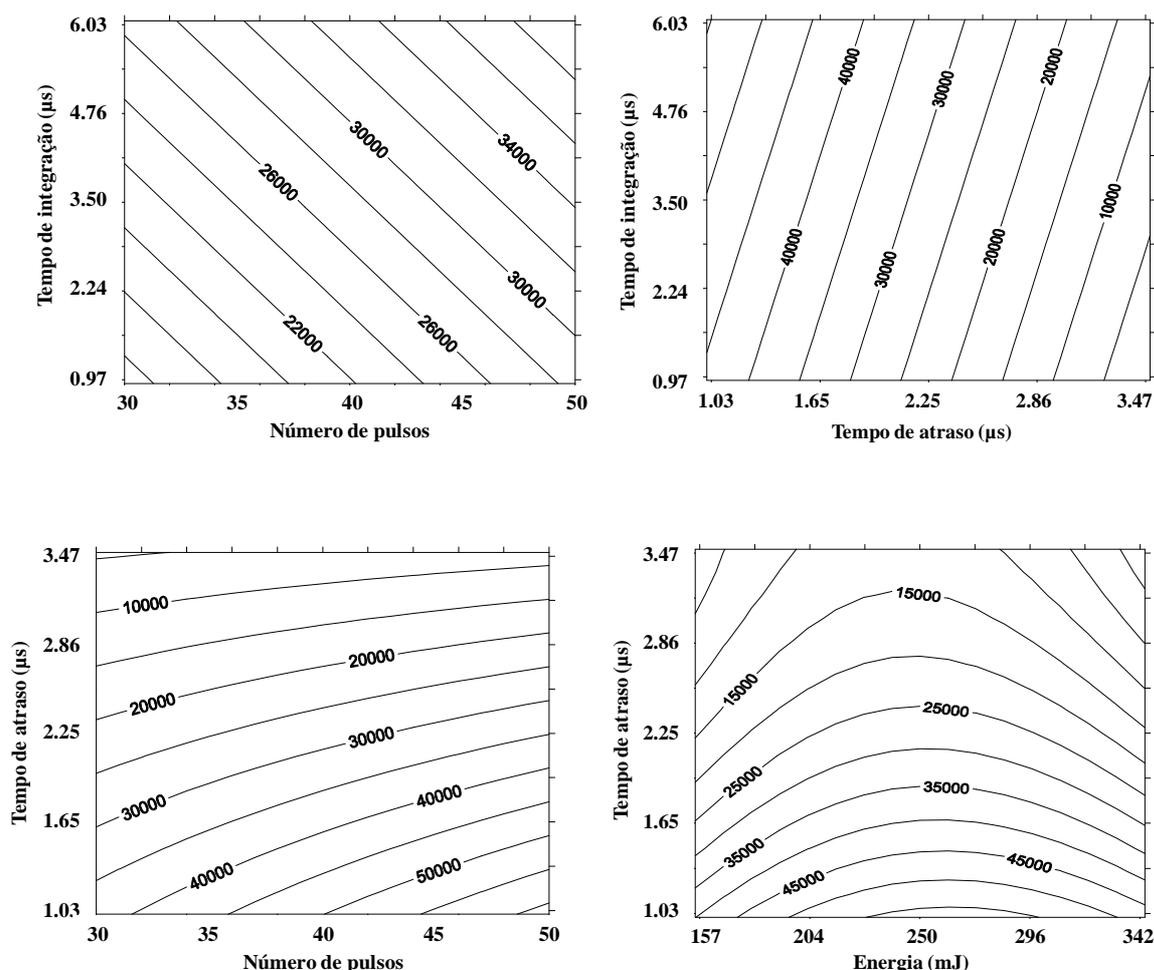


FIGURA 4.4.2 - Gráficos de contorno para Ba das variáveis estudadas.

Entretanto, a utilização do tempo de atraso de 1 μs levou a um elevado sinal de fundo nos espectros e, assim, decidiu-se por fazer um estudo univariado desta variável. A FIGURA 4.4.3 mostra uma representação da evolução temporal do plasma em LIBS. Inicialmente, tem-se o pulso do laser e a consequente interação laser-amostra. Imediatamente após o pulso, tem-se a emissão do contínuo. O tempo decorrido entre o pulso do laser e o início da integração do sinal, é chamado de tempo de atraso. Este tempo deve ser escolhido de tal forma que a intensidade de emissão do contínuo não prejudique e/ou atrapalhe as medidas de intensidade de emissão do analito. Em geral, este tempo é  $> 1\mu\text{s}$  para lasers pulsados de nanossegundos.

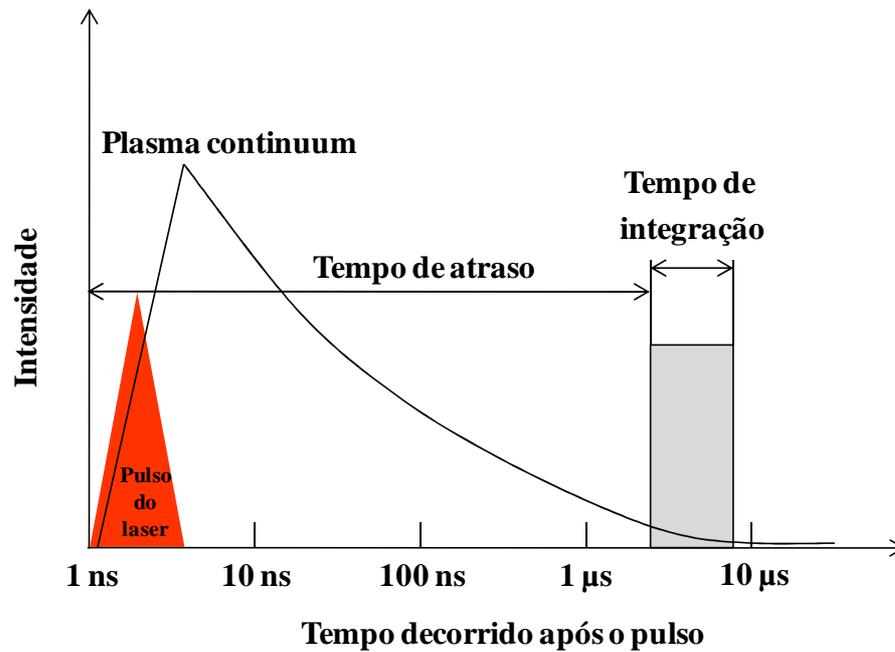


FIGURA 4.4.3 - Ilustração da duração dos eventos em LIBS com laser pulsado de 5 ns. (Adaptado da referência <sup>69</sup>)

Baseando-se nisto, o seguinte experimento foi realizado: fixou-se a LTSD em 18 cm, aplicaram-se 50 pulsos, com 250 mJ/pulso, fixou-se o tempo de integração em 6,0 μs, e variou-se o tempo de atraso de 1,0 a 2,5 μs. A FIGURA 4.4.4 mostra as variações da área de pico de emissão e SNR em função dos diferentes tempos de atraso avaliados. Embora ocorra um decréscimo da área de pico quando o tempo de atraso é aumentado, a SNR aumenta na mesma situação. O aumento da SNR indica uma diminuição do ruído do fundo com o aumento do tempo de atraso. Isso quer dizer que para a escolha do tempo de atraso adequado deve-se levar em consideração um compromisso entre a área de pico e a SNR. Dessa forma, a utilização de tempo de atraso de 2 μs mostrou-se satisfatória e as condições de trabalho mais adequadas foram estabelecidas como: 50 pulsos, 2,0 μs de atraso, 6,0 μs de integração e 250 mJ/pulso.

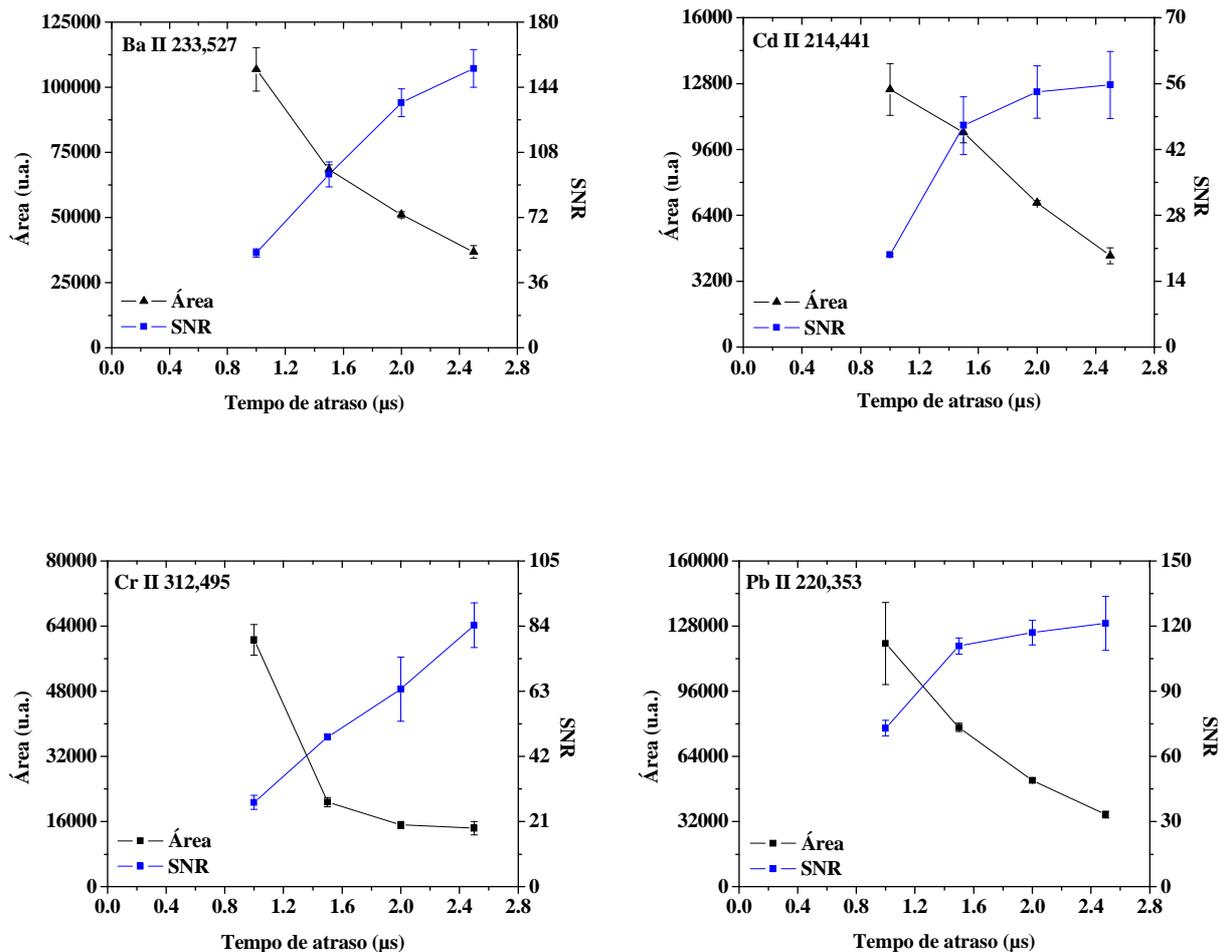


FIGURA 4.4.4 - Valores de área de pico e razão sinal ruído para Ba II (233,326 nm); Cd II (214,441 nm); Cr II (312,495 nm) e Pb II (220,353 nm) em função do tempo de atraso obtidos com a amostra carro 1.

Considerando-se a melhor condição encontrada, cada região amostrada foi obtida após 50 pulsos consecutivos do laser. Para diminuir o coeficiente de variação das medidas e melhorar a representatividade da amostra, optou-se por utilizar a média dos espectros obtidos em 10 crateras formadas com 50 pulsos cada. O espectro resultante correspondeu, então, à média de 500 pulsos.

## 4.5 - Caracterização dos polímeros utilizados na fabricação dos brinquedos

A caracterização dos polímeros utilizados na fabricação dos brinquedos avaliados neste trabalho foi feita por DSC (calorimetria exploratória diferencial - do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). A TABELA 4.5.1 mostra os resultados obtidos após caracterização dos polímeros por DSC das amostras de brinquedos. Através dos resultados foram selecionadas as amostras para construção das curvas analíticas de calibração referente à primeira estratégia de calibração, e para análise dos brinquedos.

Os resultados mostram que a maior parte dos brinquedos avaliados foram produzidos utilizando PEAD e PP e, que na maioria das amostras foi utilizada a mistura dos dois polímeros.

## 4.6 - Curvas de Calibração

Para construção das curvas analíticas de calibração adotaram-se duas estratégias sendo que, em ambas, as amostras foram analisadas em sistema LIBS, e cada porção amostrada consistiu de 10 pontos de amostragem com 50 pulsos do laser em cada local amostrado. Conseqüentemente, utilizaram-se espectros resultantes de 500 pulsos em cada padrão. Esse procedimento foi adotado para minimizar os problemas de distribuição heterogênea dos analitos nas amostras.

A primeira estratégia de calibração empregada envolveu a construção de curvas de calibração utilizando-se a calibração univariada. Um total de 51 amostras de brinquedos foi utilizado. As amostras tiveram a concentração dos analitos determinada por ICP OES após decomposição ácida em forno de micro-ondas, sendo, então, divididas em dois conjuntos, um

contendo 10 amostras (amostras para calibração) e outro contendo o restante das amostras (amostras para validação).

TABELA 4.5.1 - Caracterização por DSC das amostras de brinquedos.

Nº	Amostra	Polímero	Nº	Amostra	Polímero
1	Carro 1	PEAD e PP	27	Pecinha vermelha (4 bolas)	PP
2	Carro 2	PEAD e PP	28	Pecinha amarela (4 bolas)	PP
3	Ônibus verde	PP	29	Pecinha verm (sem bola)	PEAD
4	Submarino (parte verde)	PEAD e PP	30	Pecinha amarela (sem bola)	PEAD
5	Subm.(parte amarela)	PEAD e PP	31	Encaixe vermelho	PEBD e PEAD
6	Carro 3	PEAD e PP	32	Encaixe laranja	PEBD e PEAD
7	Carroceria amarela	PEAD e PP	33	Encaixe amarelo	PEBD e PEAD
8	Carroceria vermelha	PEAD e PP	34	Encaixe azul	PEBD e PEAD
9	Pecinha amarela	PEAD e PP	35	Carro resgate bombeiros	PEAD e PP
10	Pecinha vermelha	PEAD e PP	36	Carro 7	PEBD e PP
11	Carro 4	PEAD e PP	37	Expresso 1	PEAD e PP
12	Carro 5	PEAD e PP	38	Telefone	PEAD e PP
13	Ônibus amarelo	PP	39	Tambor	PEAD e PP
14	Ônibus vermelho	PEAD e PP	40	Carro 8	PEAD e PP
15	Bolicho azul	PEAD e PP	41	Carro 9	PEAD e PP
16	Bolicho azul escuro	PEAD e PP	42	Basculante	PEAD e PP
17	Bolicho verde	PEAD e PP	43	Off Road	PEAD e PP
18	Bolicho vermelho	PEAD	44	Carro bombeiros salmão	PEAD e PP
19	Carro 6	PEAD e PP	45	Pick Up	PEAD e PP
20	Jogo chá vermelho	PEAD e PP	46	Expresso 2	PEAD e PP
21	Jogo chá amarelo	PEAD e PP	47	Fogão vermelho	PEBD e PEAD
22	Porquinho	PEAD e PP	48	Fogão azul	PEBD e PEAD
23	Bolinha azul	PEAD	49	Boneca verde	PEAD e PP
24	Ônibus vermelho 2*	PEAD e PP	50	Jogo de cozinha	PEAD e PP
25	Pecinha verm. (1 bola)	PS	51	Jogo de sala	PEAD e PP
26	Pecinha amarela (1 bola)	PS			

(\*) material não identificado na temperatura de fusão: 151,29 °C

Deve-se ressaltar que a maioria das amostras foram produzidas com a mistura dos polímeros PEAD e PP e, desta forma, optou-se por construir as curvas analíticas de calibração utilizando brinquedos feitos dessa mistura, e determinar a concentração dos elementos utilizando estas curvas. A TABELA 4.6.1 mostra as amostras utilizadas na construção das curvas de calibração.

TABELA 4.6.1 - Amostras de brinquedos utilizadas na construção das curvas de calibração.

Ba		Cd		Cr		Pb	
5	Submarino (parte amarela)	1	Carro 1	4	Submarino (parte verde)	4	Submarino (parte verde)
15	Boliche azul	4	Submarino (parte verde)	10	Pecinha vermelha	10	Pecinha vermelha
21	Jogo chá amarelo	14	Ônibus vermelho	15	Boliche azul	15	Boliche azul
24	Ônibus vermelho 2	20	Jogo chá vermelho	16	Boliche azul escuro	16	Boliche azul escuro
35	Carro resgate bombeiros	24	Ônibus vermelho 2	17	Boliche verde	17	Boliche verde
39	Tambor	37	Expresso 1	20	Jogo chá vermelho	19	Carro 6
40	Carro 8	39	Tambor	21	Jogo chá amarelo	20	Jogo chá vermelho
45	Pick-Up	42	Basculante	36	Carro 7	24	Ônibus vermelho 2
46	Expresso 2	44	Carro bombeiros salmão	37	Expresso 1	36	Carro 7
49	Boneca verde	50	Jogo de cozinha	50	Jogo de cozinha	51	Jogo de sala

A FIGURA 4.6.1 mostra as curvas analíticas de calibração obtidas com a primeira estratégia, após 50 pulsos de 250 mJ, 2  $\mu$ s de tempo de atraso e 6  $\mu$ s de tempo de integração.

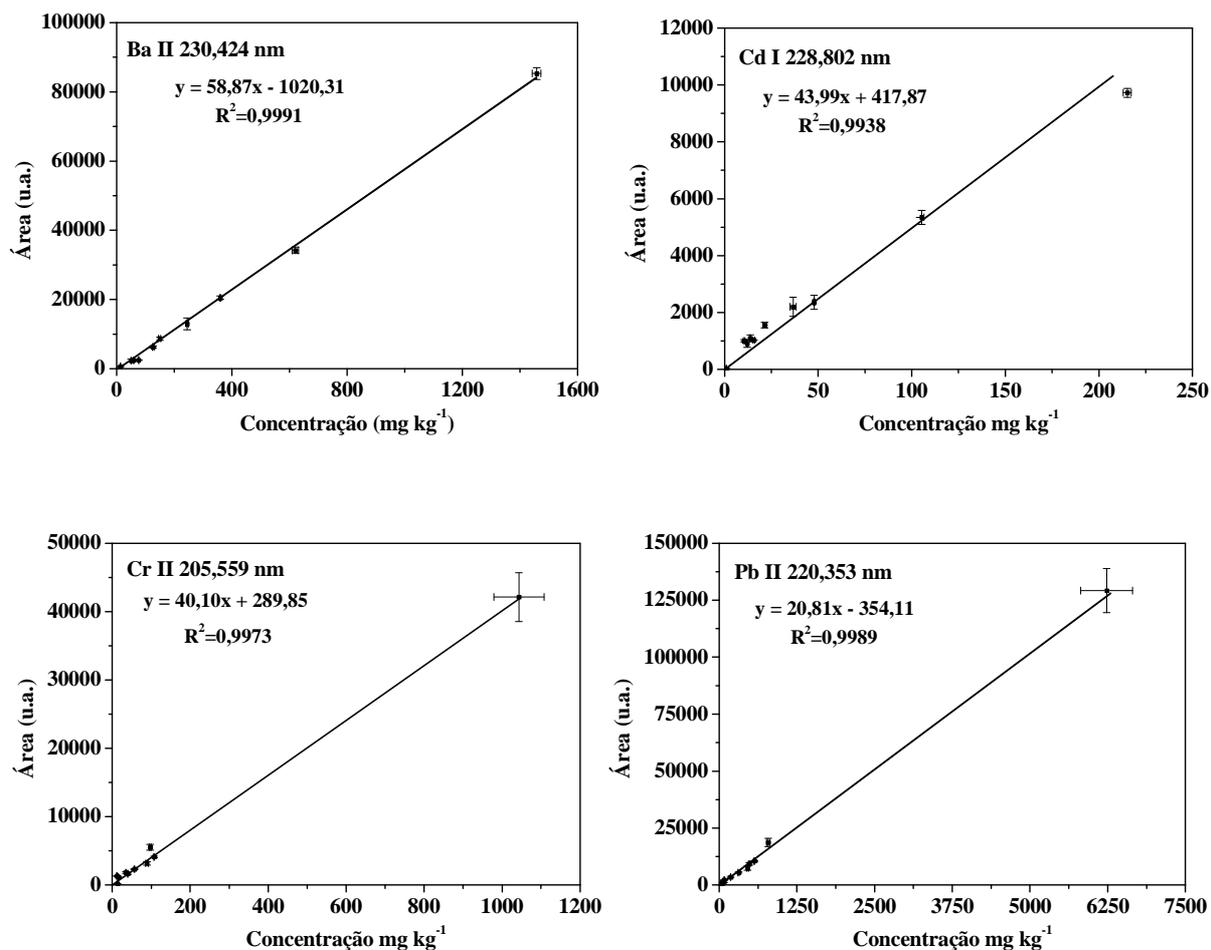


FIGURA 4.6.1 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb obtidas utilizando as amostras de brinquedos. Condição: 50 pulsos, 2  $\mu$ s de tempo de atraso, 6  $\mu$ s de tempo de integração, 250 mJ/pulso. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras.

Pode-se verificar que houve uma boa correlação entre a área dos sinais obtida por LIBS e as concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb determinadas por ICP OES nas amostras de brinquedos. Observou-se que a interação laser-polímero varia de acordo com a composição química do polímero. Porém, mesmo com esta dificuldade, bons resultados foram obtidos. Os limites de detecção calculados a partir destas curvas são mostrados na TABELA 4.6.2.

A partir das curvas obtidas na FIGURA 4.6.1 pode-se determinar a concentração de Ba, Cd, Cr e Pb nas amostras de brinquedos. Os resultados são mostrados no item “4.7 - Análise de brinquedos”.

TABELA 4.6.2 - Limites de detecção (mg/kg).

<b>Elementos</b>	<b>LOD</b>
Ba II 230,424 nm	7
Cd I 228,802 nm	7
Cr II 205,559 nm	4
Pb II 220,353 nm	7

A segunda estratégia envolveu a construção das curvas utilizando placas dos polímeros PEAD e PP e concentrações variáveis de pigmentos.

Os padrões utilizados para a construção das curvas de calibração também foram digeridos em forno de micro-ondas e analisados por ICP OES para determinação das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos e para construção da curva analítica de calibração. A FIGURA 4.6.2 mostra as curvas analíticas de calibração obtidas para Ba, Cd, Cr e Pb em PEAD e a FIGURA 4.6.3 para PP.

Observa-se boa correlação em todas as curvas de calibração. Os limites de detecção calculados a partir destas curvas são mostrados na TABELA 4.6.3.

TABELA 4.6.3 - Limites de detecção (mg/kg) para placas de PEAD e PP.

Elementos	PEAD	PP
Ba II 230,424 nm	11	6
Cd I 228,802 nm	15	7
Cr II 205,559 nm	4	3
Pb II 220,353 nm	5	4

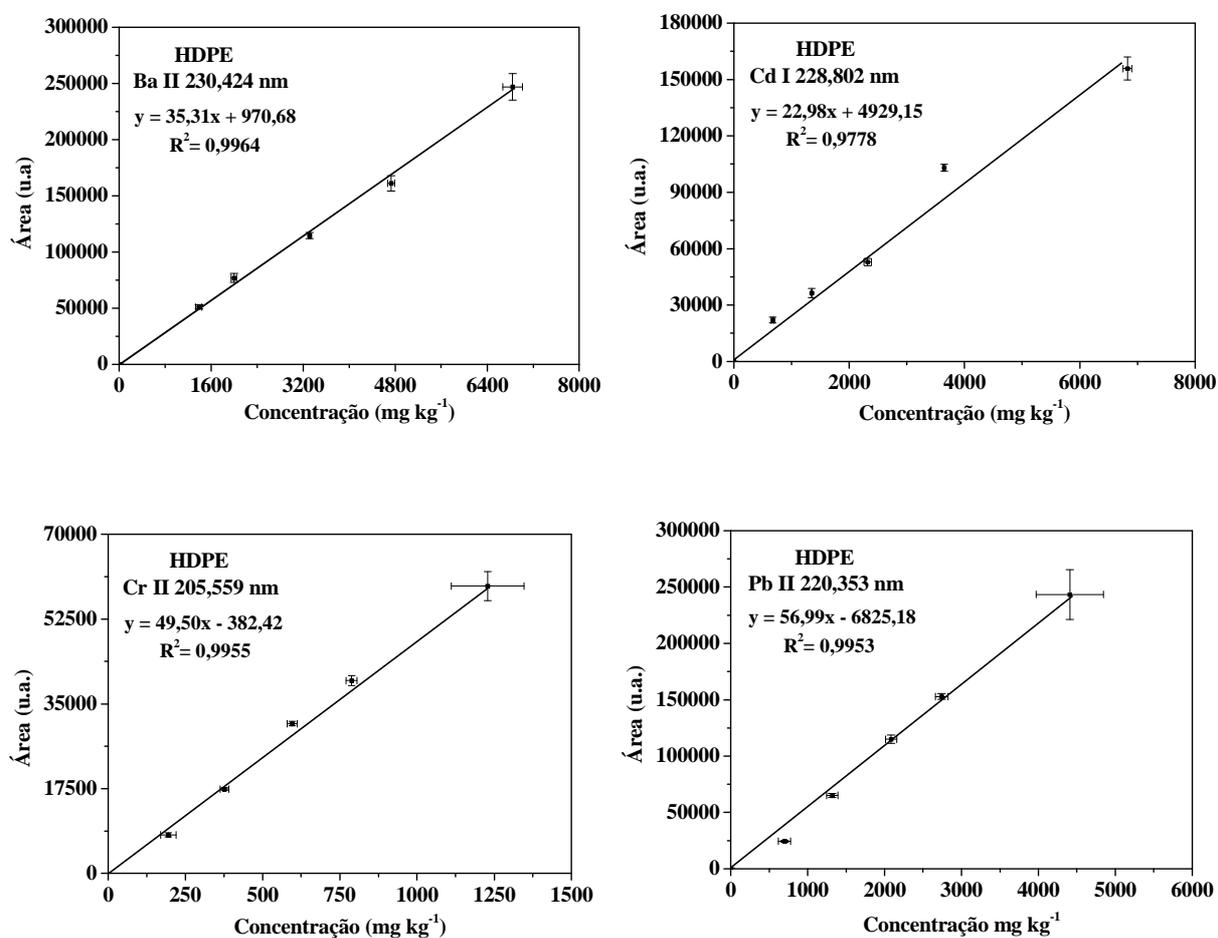


FIGURA 4.6.2 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb construídas com padrões preparados a partir da adição de pigmentos ao PEAD. Condição: 50 pulsos de 250 mJ, 2  $\mu$ s de tempo de atraso, 6  $\mu$ s de tempo de integração. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras.

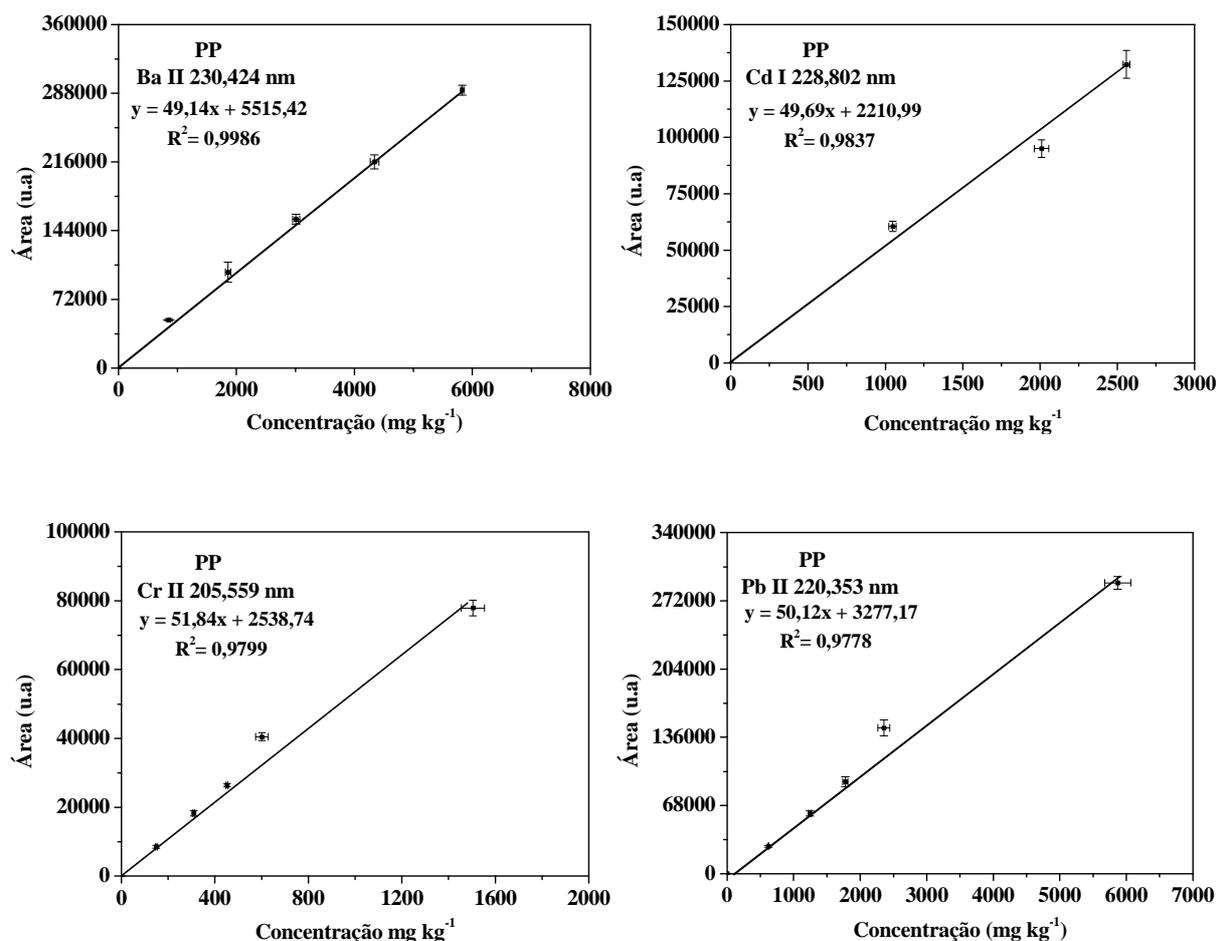


FIGURA 4.6.3 - Curvas analíticas de calibração de Ba, Cd, Cr e Pb construídas com padrões preparados a partir da adição de pigmentos ao PP. Condição: 50 pulsos de 250 mJ, 2  $\mu$ s de tempo de atraso, 6  $\mu$ s de tempo de integração. Dados de concentração obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras.

As placas de PEAD e PP utilizadas nesta estratégia foram caracterizadas por DSC. As temperaturas de fusão obtidas para cada polímero (FIGURA 4.6.4) foram comparadas com os valores de referência<sup>70</sup> de 125 - 135°C para PEAD e 150 - 176°C para o PP. Observa-se que os valores encontrados foram concordantes com os de referência, confirmando os polímeros utilizados para confecção das placas.

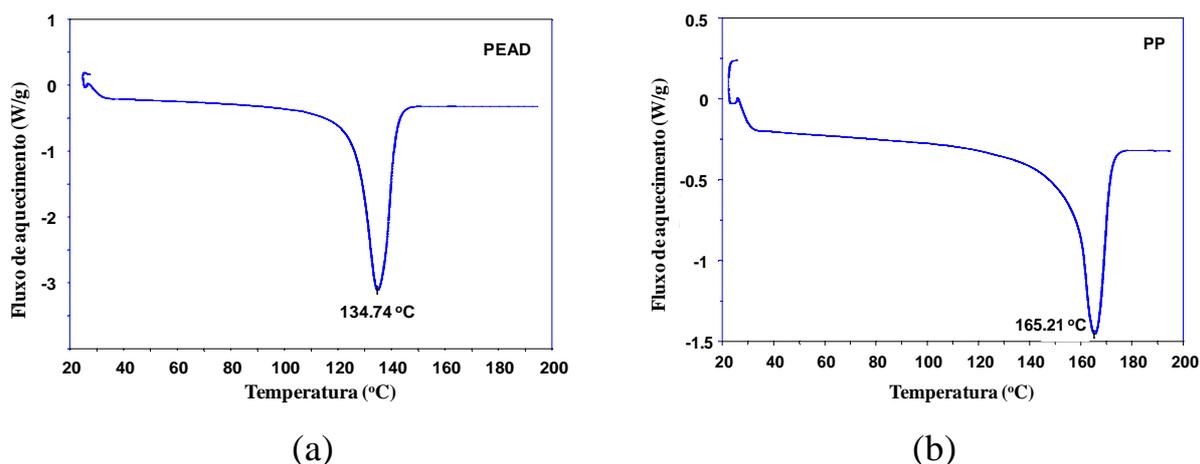


FIGURA 4.6.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para (a) placa de PEAD e (b) placa de PP.

A FIGURA 4.6.5 mostra as crateras obtidas por LIBS e analisadas por microscopia eletrônica de varredura para PEAD e PP. Observa-se a formação de borda na cratera de PP. Este polímero é quimicamente similar ao PEAD, mas sua densidade é menor (PP  $0,89 - 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ; PEAD  $0,94 - 0,97 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>11</sup>. Sob baixas temperaturas, os polímeros são sólidos com certa dureza e rigidez. No entanto, quando a temperatura aumenta, eles adquirem energia térmica suficiente para a movimentação das cadeias. Possivelmente, com a interação do laser com o polímero, as ligações químicas da cadeia de PP tornam-se mais fáceis de serem quebradas que as de PEAD. Quando ocorre a quebra das ligações de PP, o material é consumido no plasma, formando uma cratera mais funda e bordas. E, no caso do PEAD, o material é consumido de forma mais lenta e, assim, não se observa a formação de borda. Por isso, provavelmente, uma maior inclinação é observada nas curvas de calibração obtidas para o PP, bem como melhores limites de detecção.

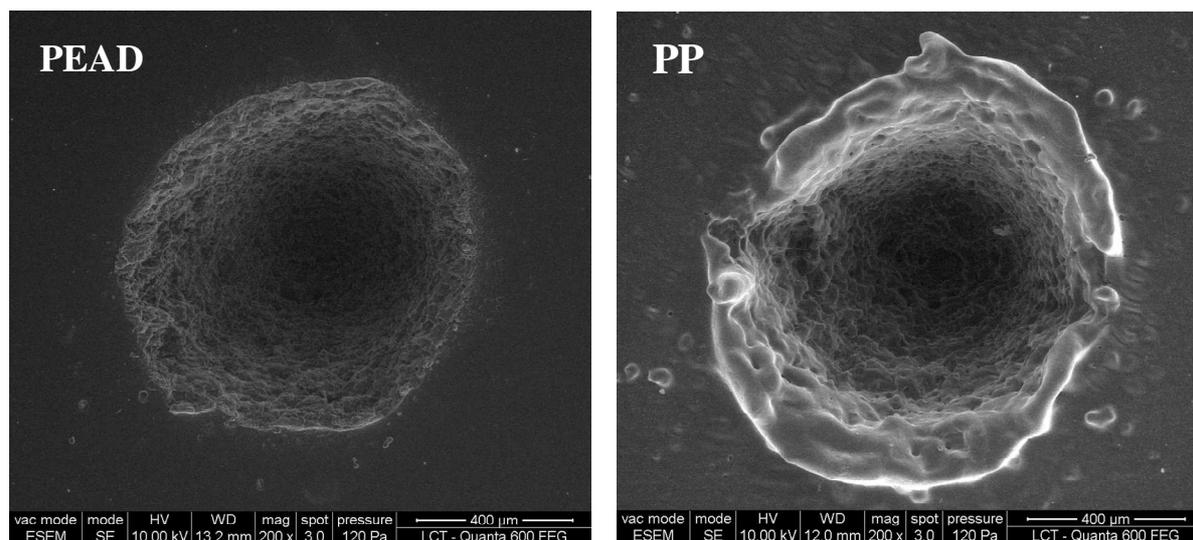


FIGURA 4.6.5 - Microscopia eletrônica de varredura de crateras formadas em placas de PEAD e PP utilizadas para a construção das curvas de calibração. Condição: 50 pulsos,  $T_{\text{int}}$  de 6,0  $\mu\text{s}$ ,  $T_{\text{atraso}}$  de 2,0  $\mu\text{s}$  e 250 mJ/pulso.

Considerando-se os limites de detecção da primeira e segunda estratégias de calibração (TABELAS 4.6.2 e 4.6.3), formulou-se a hipótese de que os limites obtidos na primeira estratégia poderiam ter valores entre os limites obtidos com a segunda para PEAD e PP, isto porque utilizaram-se polímeros puros na construção das curvas analíticas de calibração da segunda estratégia. Essa hipótese foi formulada após ser observada uma diferença no coeficiente angular das curvas analíticas construídas com os polímeros puros. Porém, essa hipótese foi comprovada apenas para Ba, uma vez que o valor obtido na primeira estratégia ficou mais próximo do valor encontrado para PP. Para Cd o limite foi igual ao calculado na segunda estratégia para PP; para Cr o limite foi igual ao calculado na segunda estratégia para PEAD e para Pb o limite ficou acima do valor encontrado para os limites calculados para as placas de PEAD e PP da segunda estratégia.

A confirmação parcial da hipótese para Ba e a não confirmação para Cd, Cr e Pb, pode ser atribuída ao fato de os brinquedos serem de baixo custo e, provavelmente, não serem submetidos a qualquer tipo de controle de

qualidade e segurança. Além disso, a proporção de PEAD e PP não pode ser calculada e, em alguns brinquedos, a proporção de um dos polímeros pode ter sido maior do que no outro. Como a primeira estratégia utilizou brinquedos na construção das curvas de calibração, e não sendo conhecida a proporção de cada polímero utilizada na fabricação, é possível que isto também possa ter contribuído para que os limites calculados não apresentassem valores intermediários aos encontrados com a segunda estratégia.

#### **4.7 - Análise de brinquedos**

A TABELA 4.7.1 mostra as concentrações dos analitos obtidas após análise dos brinquedos por ICP OES. Esses resultados foram utilizados para a construção das curvas analíticas de calibração (primeira estratégia), na comparação dos resultados obtidos por LIBS e para classificação das amostras de brinquedos.

As FIGURAS 4.7.1 a 4.7.51 referem-se as 51 amostras de brinquedos analisados por LIBS e cada uma delas contem a imagem do brinquedo, a microscopia eletrônica de varredura de uma cratera formada no polímero, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) do polímero, e fragmentos dos espectros de emissão para as medidas de Ba, Cd, Cr e Pb. Em todos os casos, utilizaram-se 50 pulsos, 250 mJ/pulso, 18 cm de distância lente-amostra, tempo de atraso de 2,0  $\mu$ s e integração de 6,0  $\mu$ s.

TABELA 4.7.1 - Teores de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos após análises por ICP OES.

	<b>Amostra</b>	<b>Ba (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cd (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cr (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pb (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
1	Carro 1	330 ± 8	36,7 ± 1,5	214 ± 6	1245 ± 60
2	Carro 2	92 ± 4	114 ± 3	285 ± 8,0	1460 ± 50
3	Ônibus verde	2,1 ± 0,1	4,1 ± 0,0	3,7 ± 0,0	13 ± 3
4	Submarino (parte verde)	775 ± 25	15,7 ± 0,4	12,9 ± 1,0	76 ± 4
5	Submarino (parte amarela)	13,2 ± 0,1	3,8 ± 0,3	6,5 ± 0,2	13,6 ± 0,9
6	Carro 3	76 ± 1	55,2 ± 0,6	373 ± 6	2170 ± 40
7	Carroceria amarela	16,2 ± 0,7	4,3 ± 0,1	3,0 ± 0,7	<10
8	Carroceria vermelha	400 ± 25	410 ± 30	95 ± 6	491 ± 47
9	Pecinha amarela	172 ± 5	26 ± 3	2775 ± 50	16370 ± 220
10	Pecinha vermelha	695 ± 32	9,9 ± 0,6	1045 ± 65	6230 ± 420
11	Carro 4	183 ± 6	143 ± 7	110 ± 7	576 ± 17
12	Carro 5	175 ± 2	70 ± 6	126 ± 1	666 ± 12
13	Ônibus amarelo	1,6 ± 0,2	4,2 ± 0,2	2,7 ± 0,4	<10
14	Ônibus vermelho	212 ± 7	21,5 ± 1,0	6,4 ± 0,2	25 ± 8
15	Bolichinho azul	50 ± 2	17,2 ± 0,1	39,8 ± 0,6	182 ± 5
16	Bolichinho azul escuro	141 ± 3	104 ± 3	89 ± 4	455 ± 17
17	Bolichinho verde	101 ± 1	26,2 ± 0,7	107 ± 1	560 ± 10
18	Bolichinho vermelho	284 ± 7	271 ± 4	180 ± 4	960 ± 12
19	Carro 6	90 ± 1	56,4 ± 0,9	92,7 ± 0,5	482 ± 10
20	Jogo chá vermelho	1060 ± 7	215 ± 2	56,7 ± 0,7	310 ± 8
21	Jogo chá amarelo	77 ± 1	80 ± 3	97 ± 3	511 ± 22
22	Porquinho	1130 ± 9	75,2 ± 0,3	117 ± 1	580 ± 10
23	Bolinha azul	57 ± 2	2,1 ± 0,3	6,1 ± 0,2	<10
24	Ônibus vermelho 2	1460 ± 15	12,1 ± 0,3	150 ± 3	787 ± 25
25	Pecinha vermelha (1 bola)	0,9 ± 0,3	3,4 ± 0,2	<0,4	<10
26	Pecinha amarela (1 bola)	1,5 ± 0,3	3,8 ± 0,2	<0,4	<10
27	Pecinha vermelha (4 bolas)	16,4 ± 0,5	3,4 ± 0,1	185 ± 7	1065 ± 30
28	Pecinha amarela (4 bolas)	0,9 ± 0,0	3,2 ± 0,0	2,3 ± 0,3	<10
29	Pecinha vermelha (sem bola)	117,5 ± 1,4	3,4 ± 0,1	2,7 ± 0,2	<10
30	Pecinha amarela (sem bola)	0,7 ± 0,0	3,7 ± 0,4	<0,4	<10
31	Encaixe vermelho	54,8 ± 1,4	3,5 ± 0,2	167 ± 2	988 ± 13
32	Encaixe laranja	2,5 ± 0,1	185 ± 10	<0,4	<10
33	Encaixe amarelo	144 ± 4	260 ± 9	283 ± 13	1700 ± 43
34	Encaixe azul	1,2 ± 0,1	3,7 ± 0,2	<0,4	<10
35	Carro resgate bombeiros	360 ± 3	29,1 ± 1	370 ± 2	2030 ± 22
36	Carro 7	19,4 ± 0,1	148 ± 1	15,6 ± 0,2	78 ± 3
37	Expresso 1 (carroceria azul)	65,4 ± 0,9	47,8 ± 0,5	34,8 ± 0,3	155 ± 6
38	Telefone (parte vermelha)	127,1 ± 1,5	233 ± 2	290 ± 2	1610 ± 30
39	Tambor	59,1 ± 0,3	13,8 ± 0,3	50,9 ± 0,3	245 ± 14
40	Carro 8	620 ± 11	82,2 ± 1	729,2 ± 1	3410 ± 13
41	Carro 9	604 ± 5	2,0 ± 0,8	376 ± 4	2087 ± 15
42	Basculante	360 ± 5	105 ± 1,1	288 ± 3	1530 ± 8
43	Off Road	132 ± 4	<1,0	13,4 ± 0,4	80 ± 4
44	Carro bombeiros salmão	205 ± 3	10,5 ± 0,4	350 ± 8	1980 ± 57
45	Pick Up	127 ± 3	208 ± 6	240 ± 16	1240 ± 37
46	Expresso 2 (carroceria vermelha)	245 ± 4	1,3 ± 0,2	317 ± 3	1770 ± 15
47	Fogão vermelho	158 ± 2	<1,0	93,8 ± 0,5	510 ± 11
48	Fogão azul	8,0 ± 0,1	<1,0	2,7 ± 0,2	<10
49	Boneca verde	150 ± 4	23,2 ± 1	247 ± 2	1325 ± 18
50	Jogo de cozinha	136 ± 3,0	<1,0	11,6 ± 0,3	<10
51	Jogo de sala	155 ± 4	1,9 ± 0,1	13,9 ± 0,5	27 ± 4

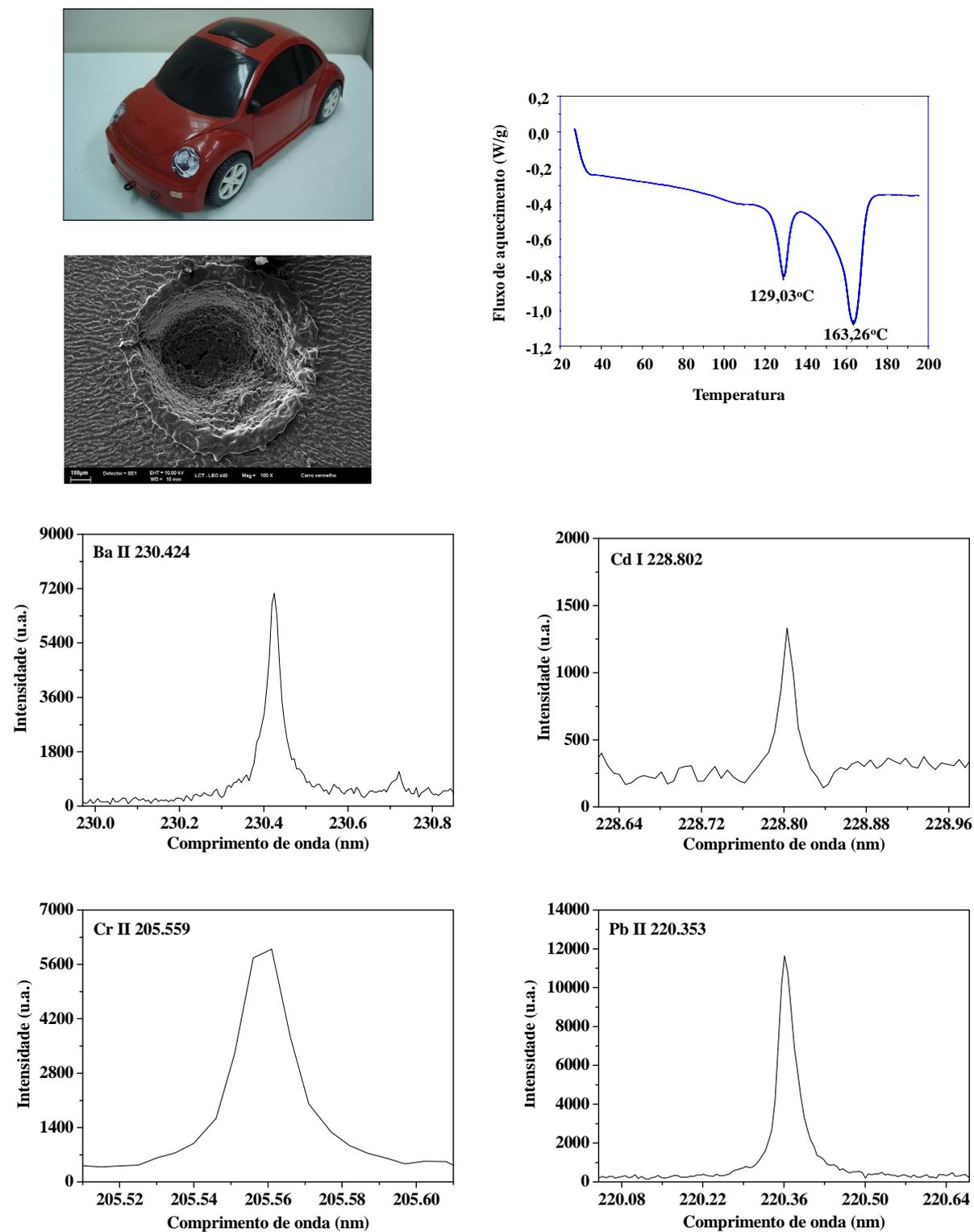


FIGURA 4.7.1 – Imagem da amostra 1, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

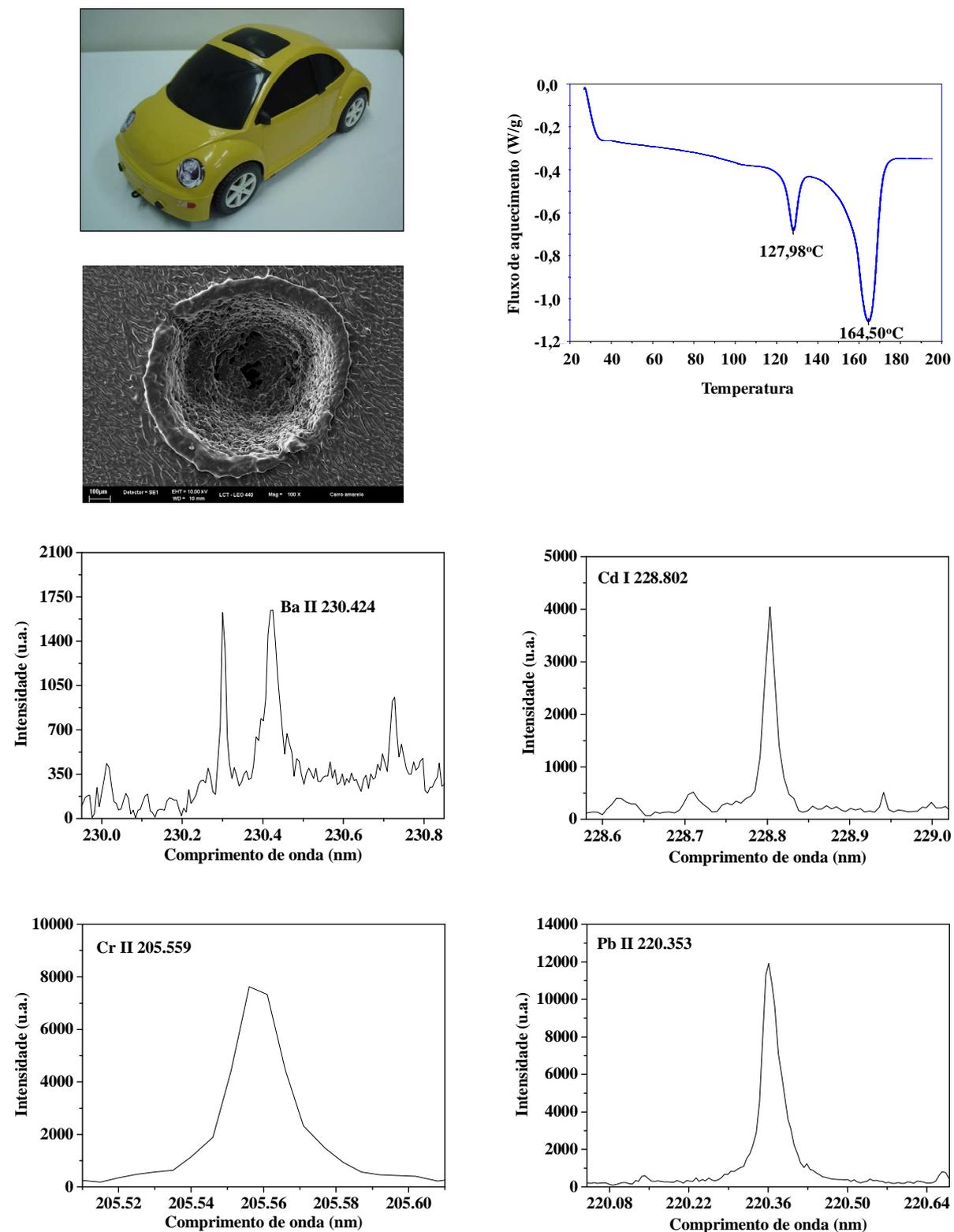


FIGURA 4.7.2 – Imagem da amostra 2, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 µs de atraso e 6,0 µs de integração.

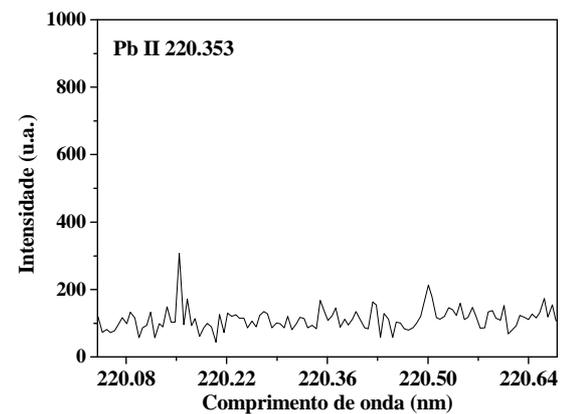
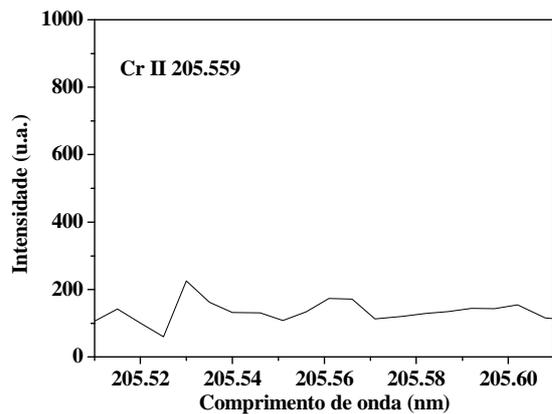
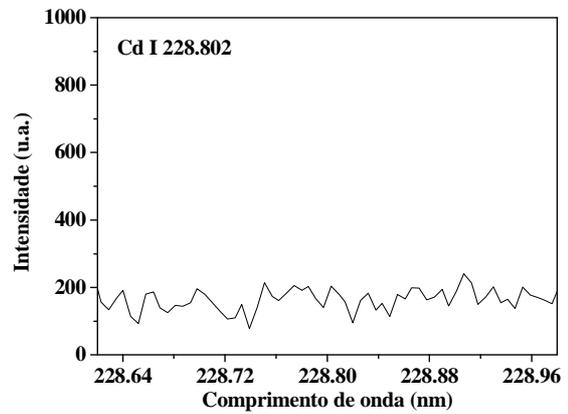
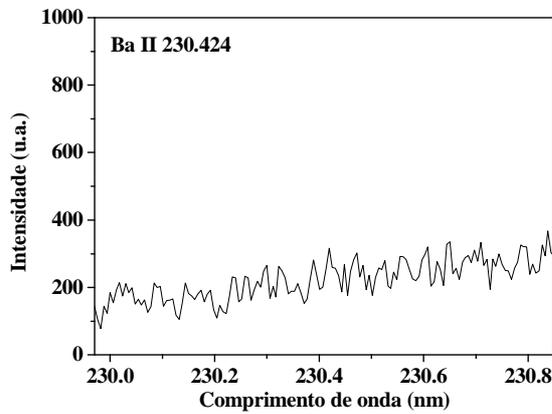
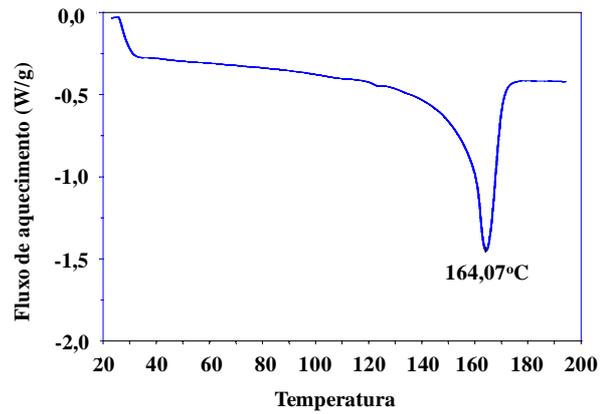
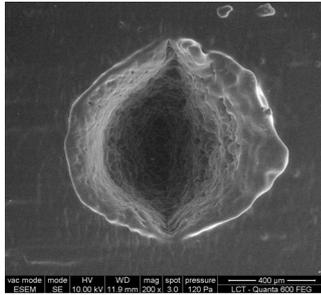


FIGURA 4.7.3 – Imagem da amostra 3, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

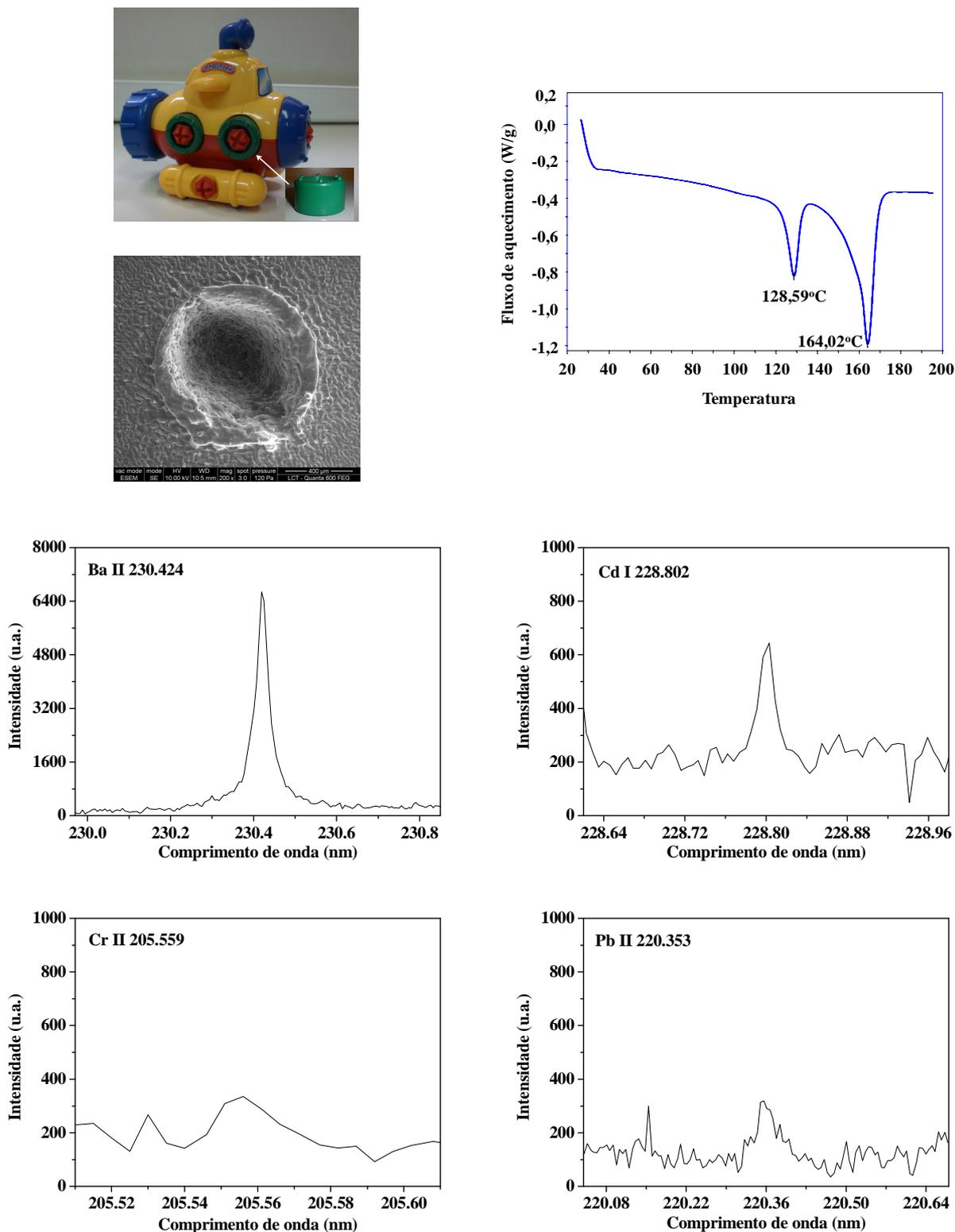


FIGURA 4.7.4 – Imagem da amostra 4, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

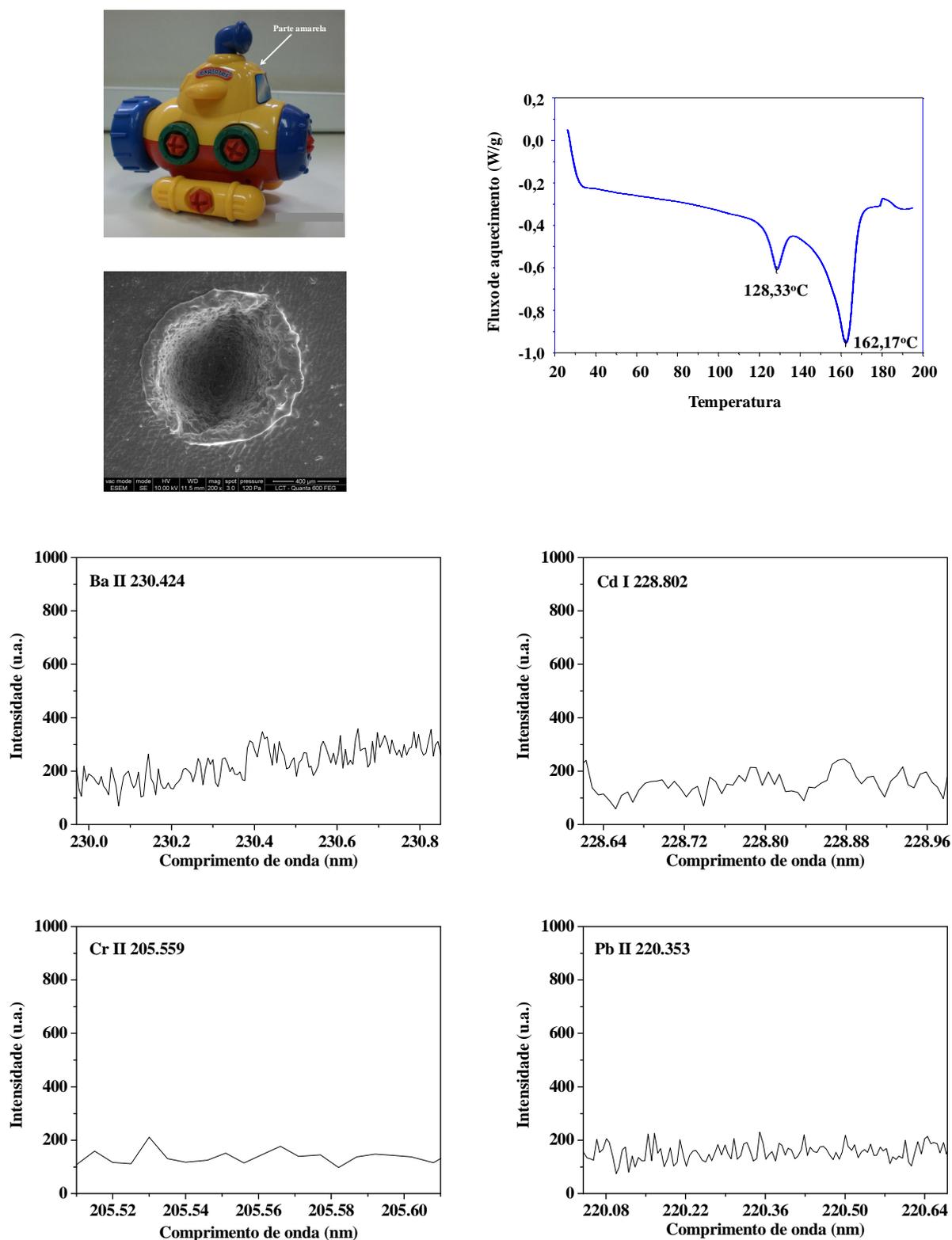


FIGURA 4.7.5 – Imagem da amostra 5, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

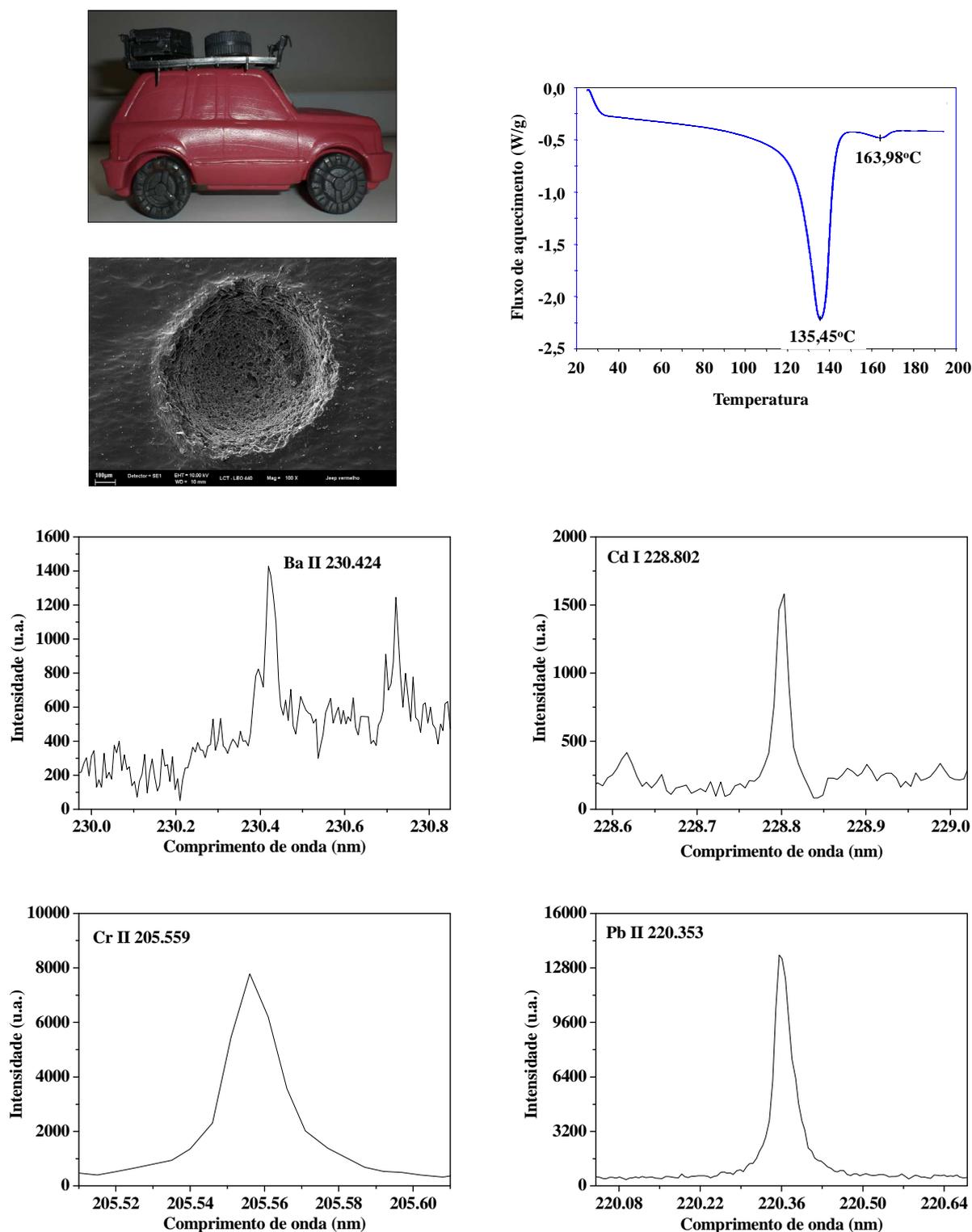


FIGURA 4.7.6 – Imagem da amostra 6, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

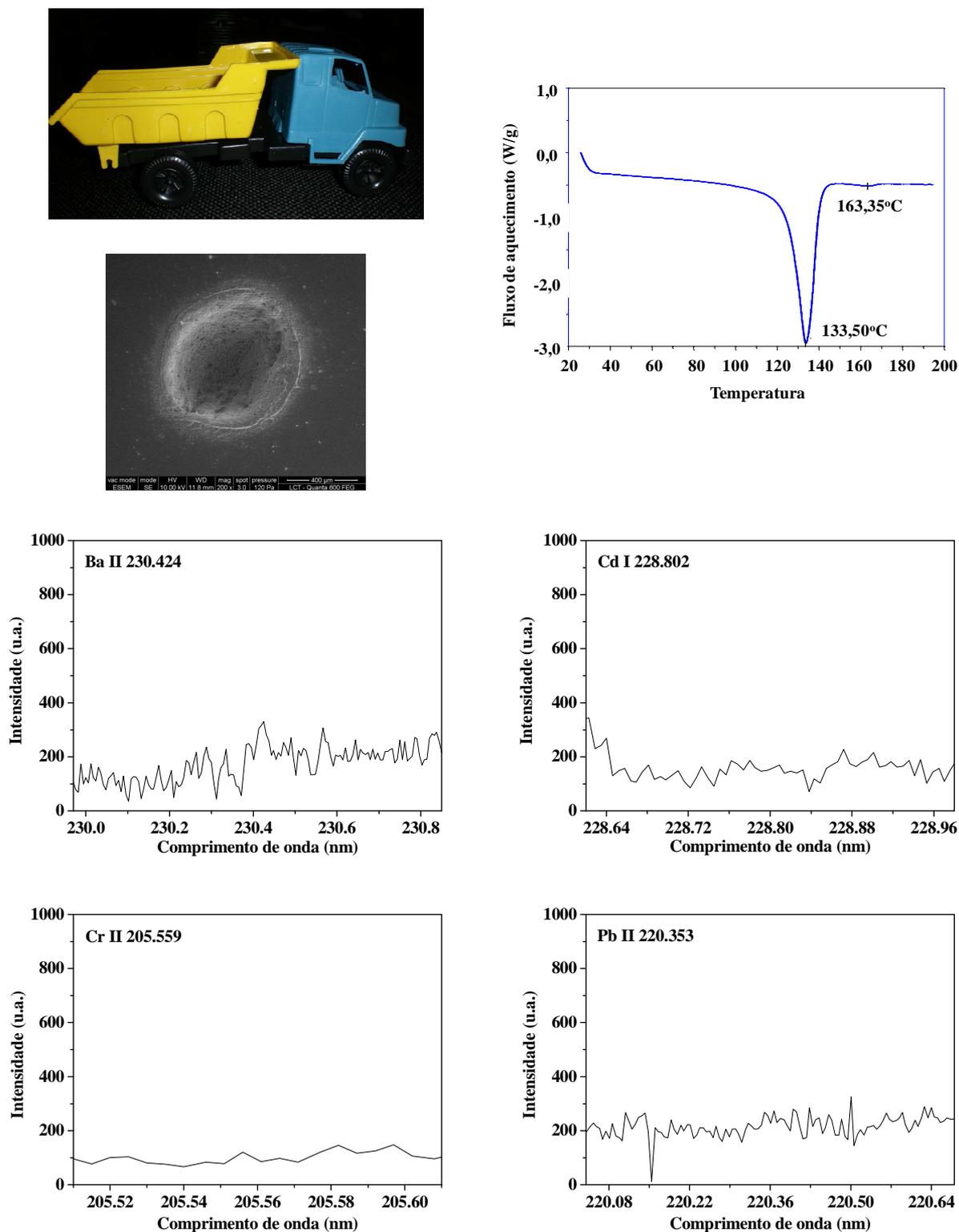


FIGURA 4.7.7 – Imagem da amostra 7, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

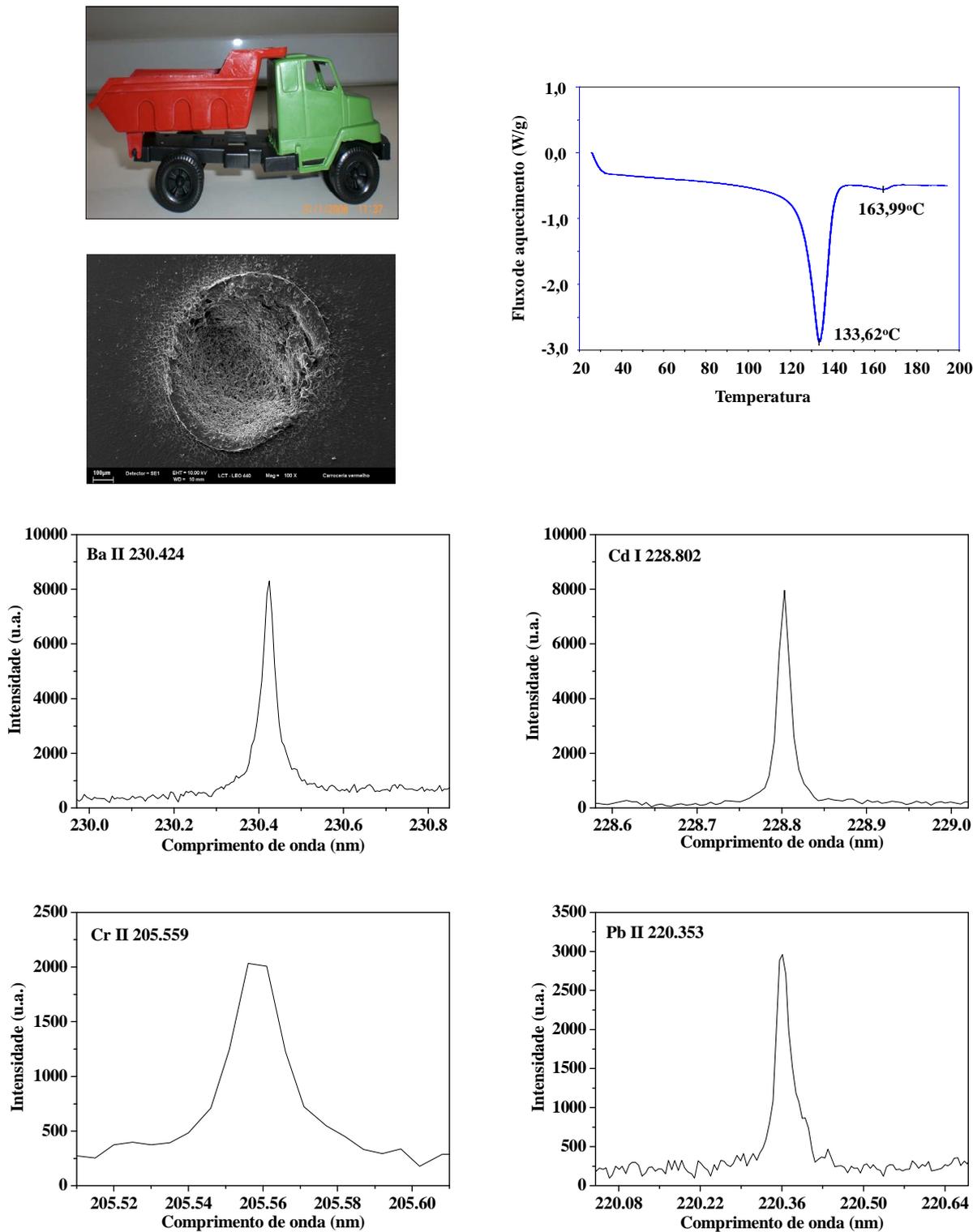


FIGURA 4.7.8 – Imagem da amostra 8, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

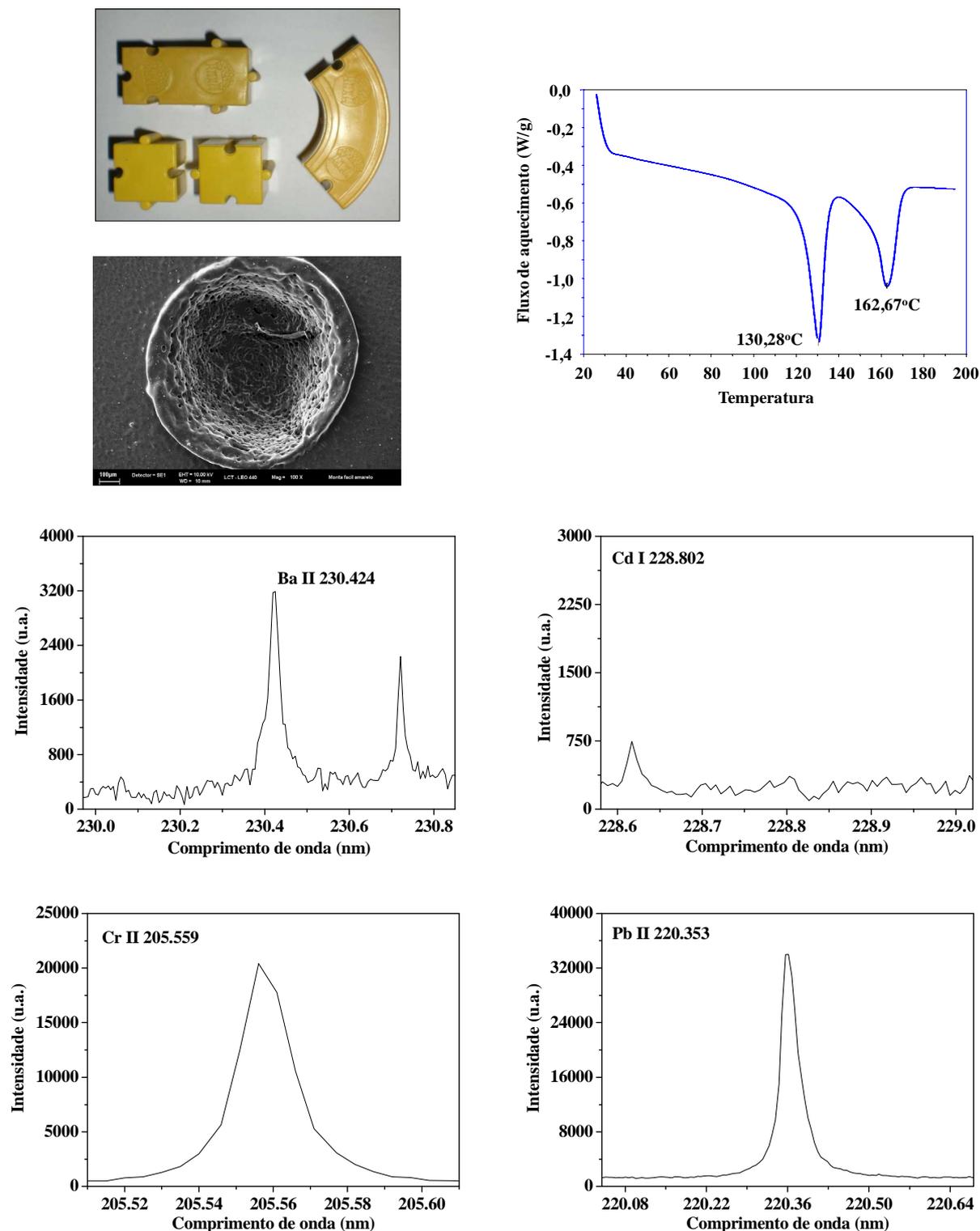


FIGURA 4.7.9 – Imagem da amostra 9, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

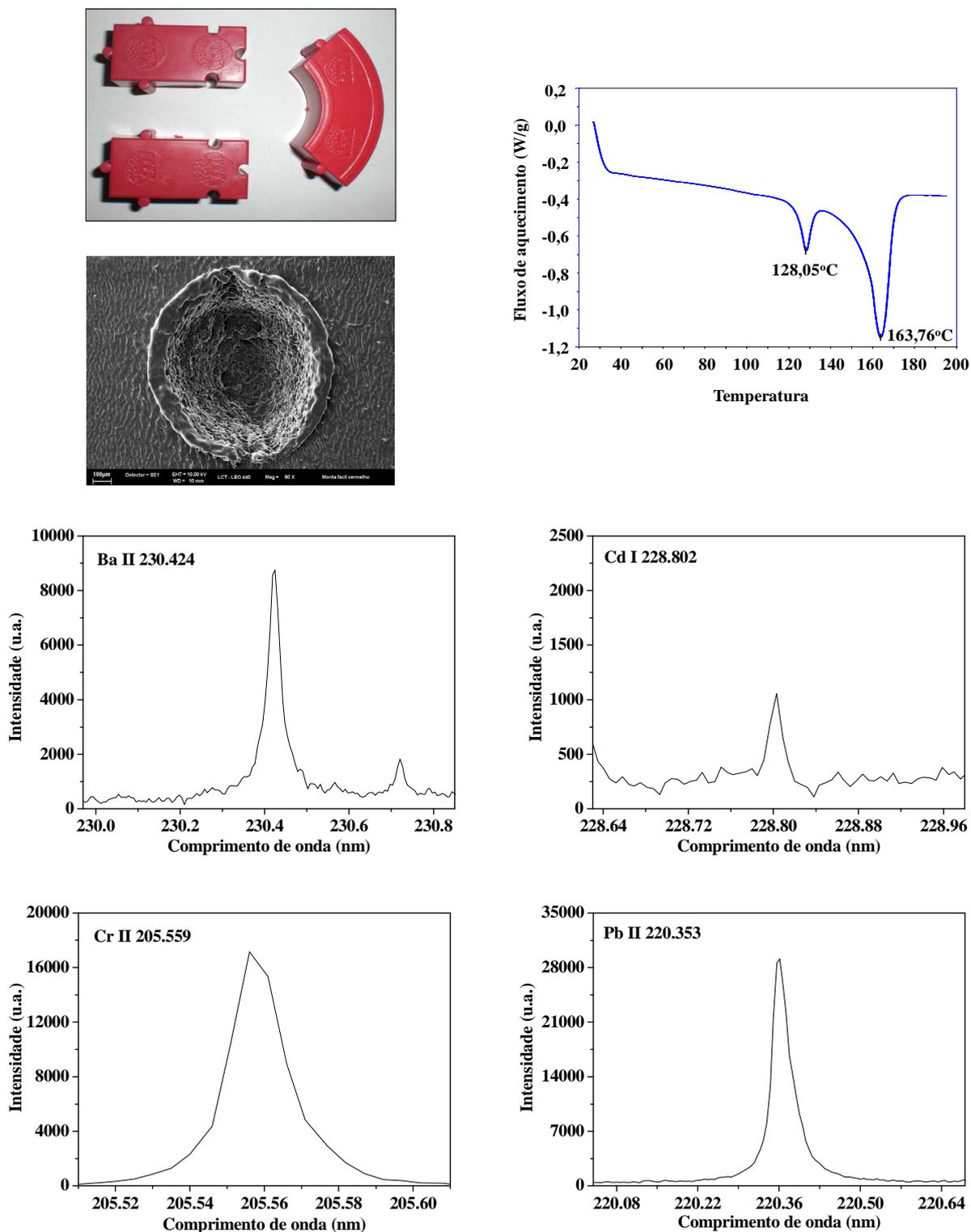


FIGURA 4.7.10 – Imagem da amostra 10, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

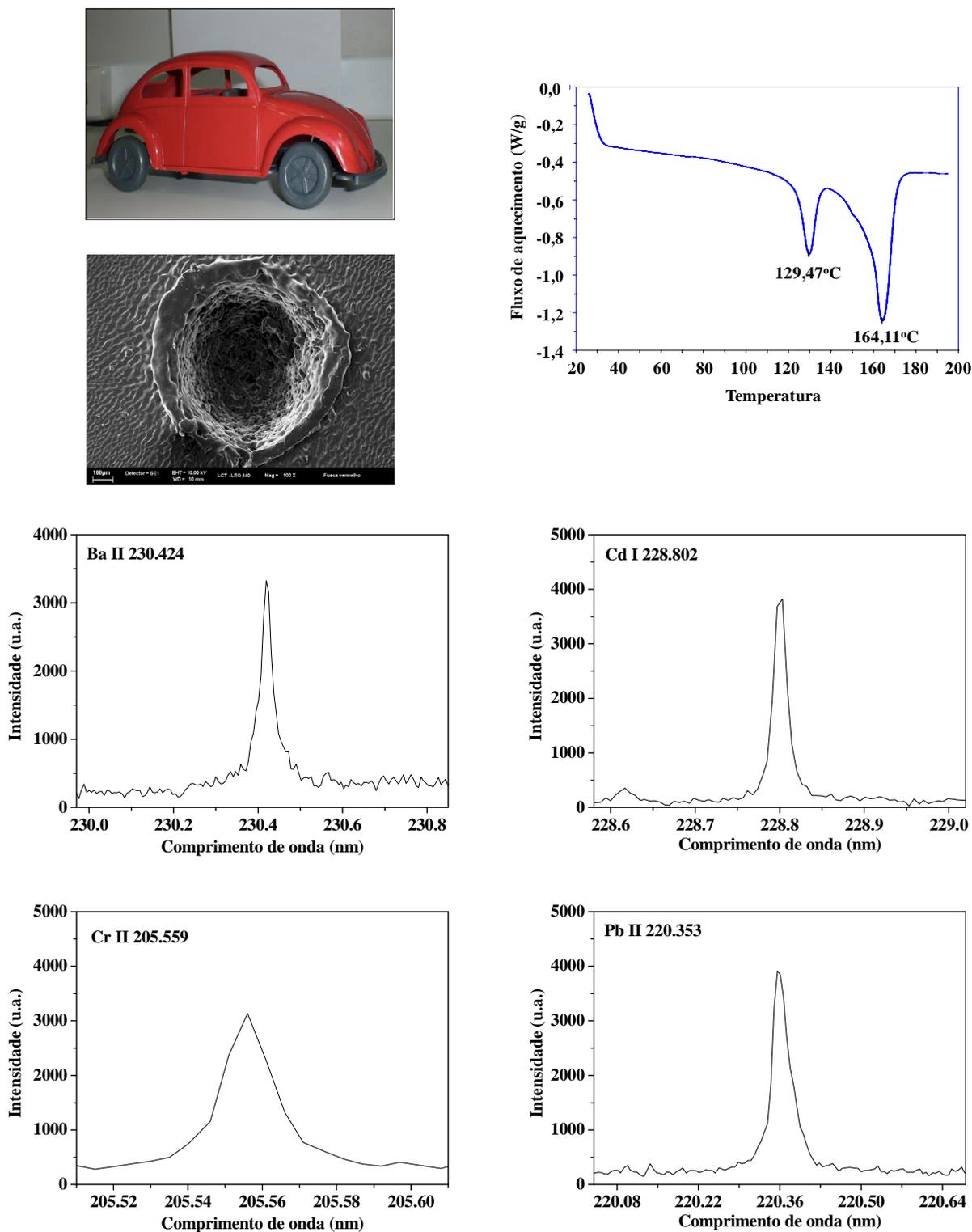


FIGURA 4.7.11 – Imagem da amostra 11, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

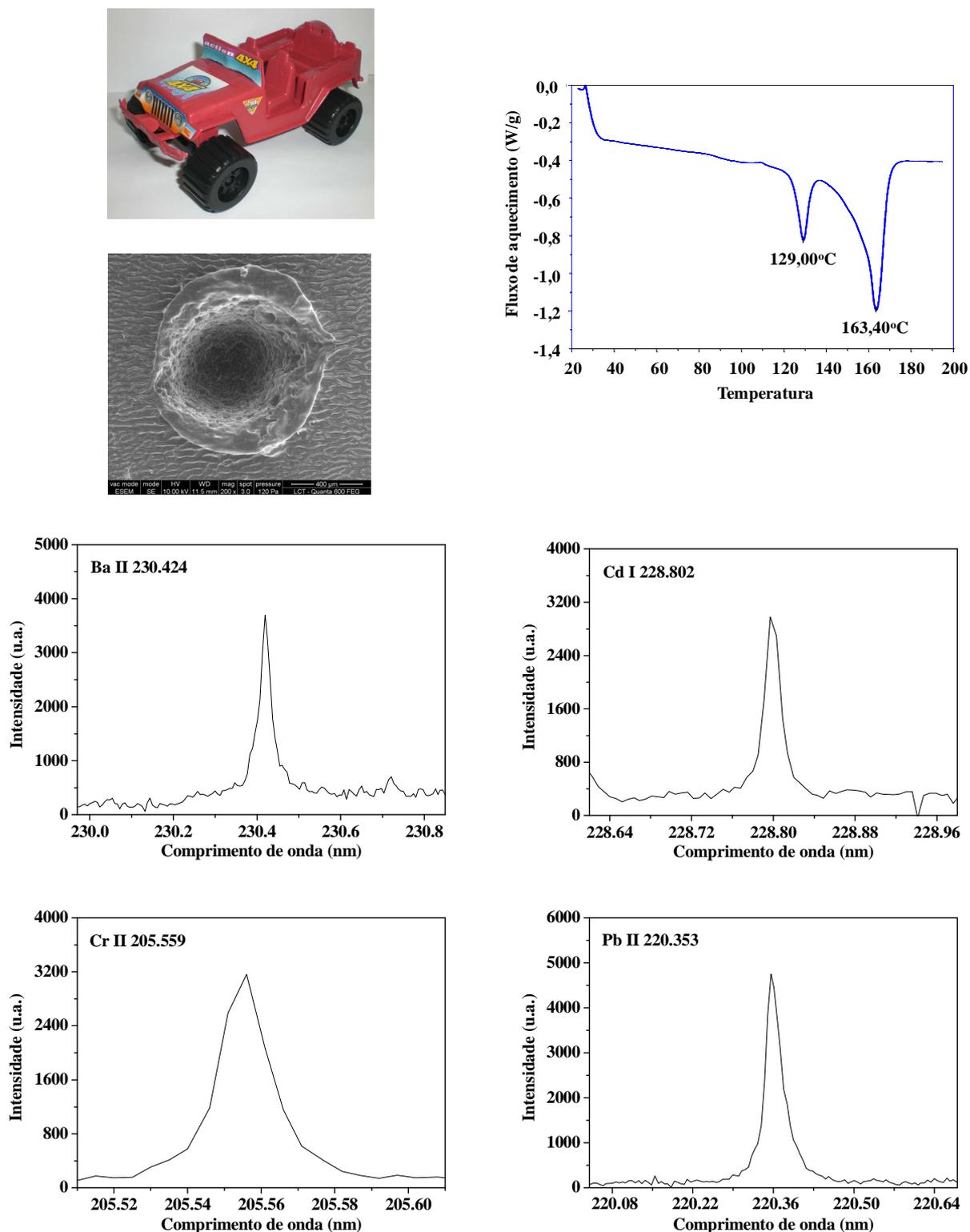


FIGURA 4.7.12 – Imagem da amostra 12, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

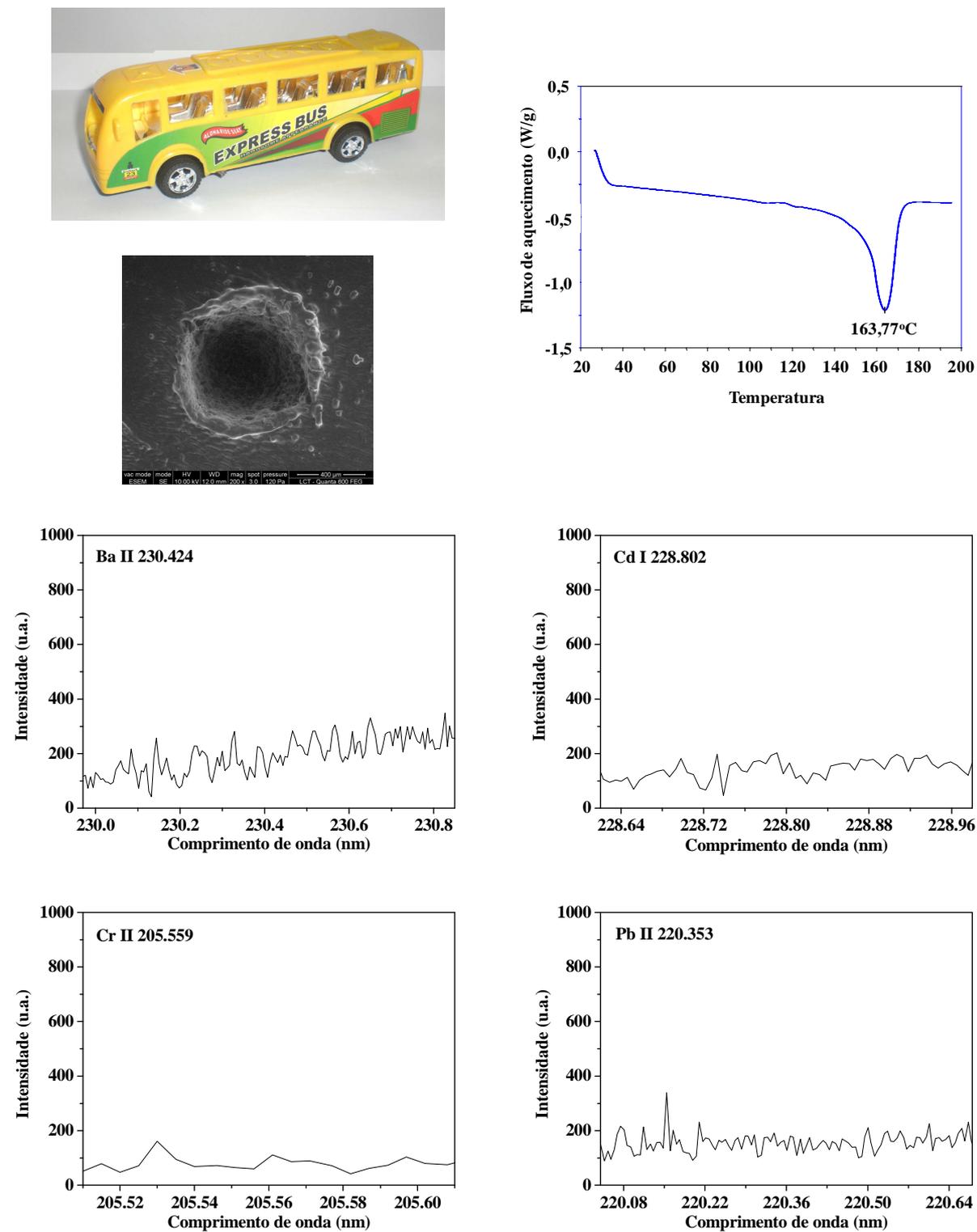


FIGURA 4.7.13 – Imagem da amostra 13, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

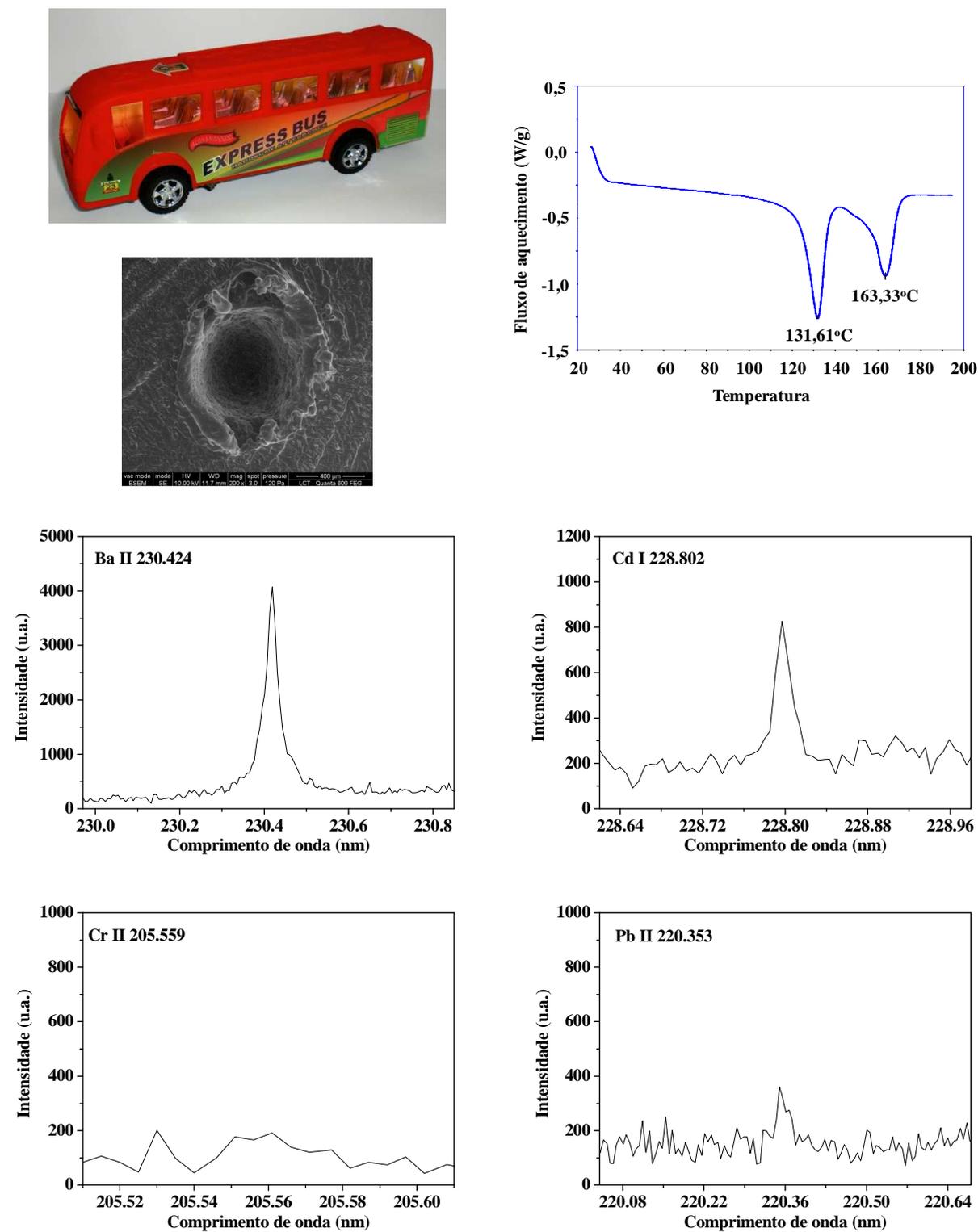


FIGURA 4.7.14 – Imagem da amostra 14, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

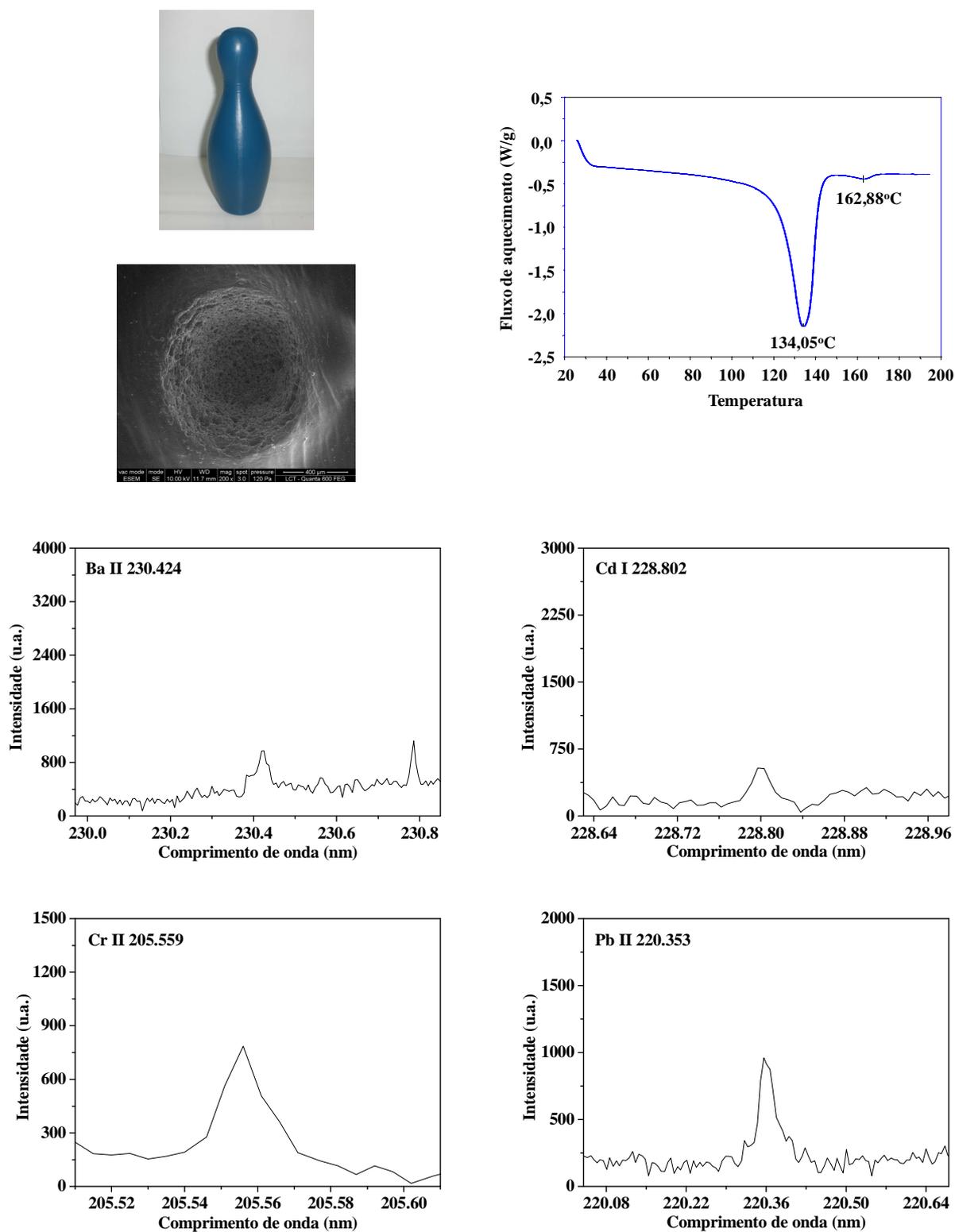


FIGURA 4.7.15 – Imagem da amostra 15, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

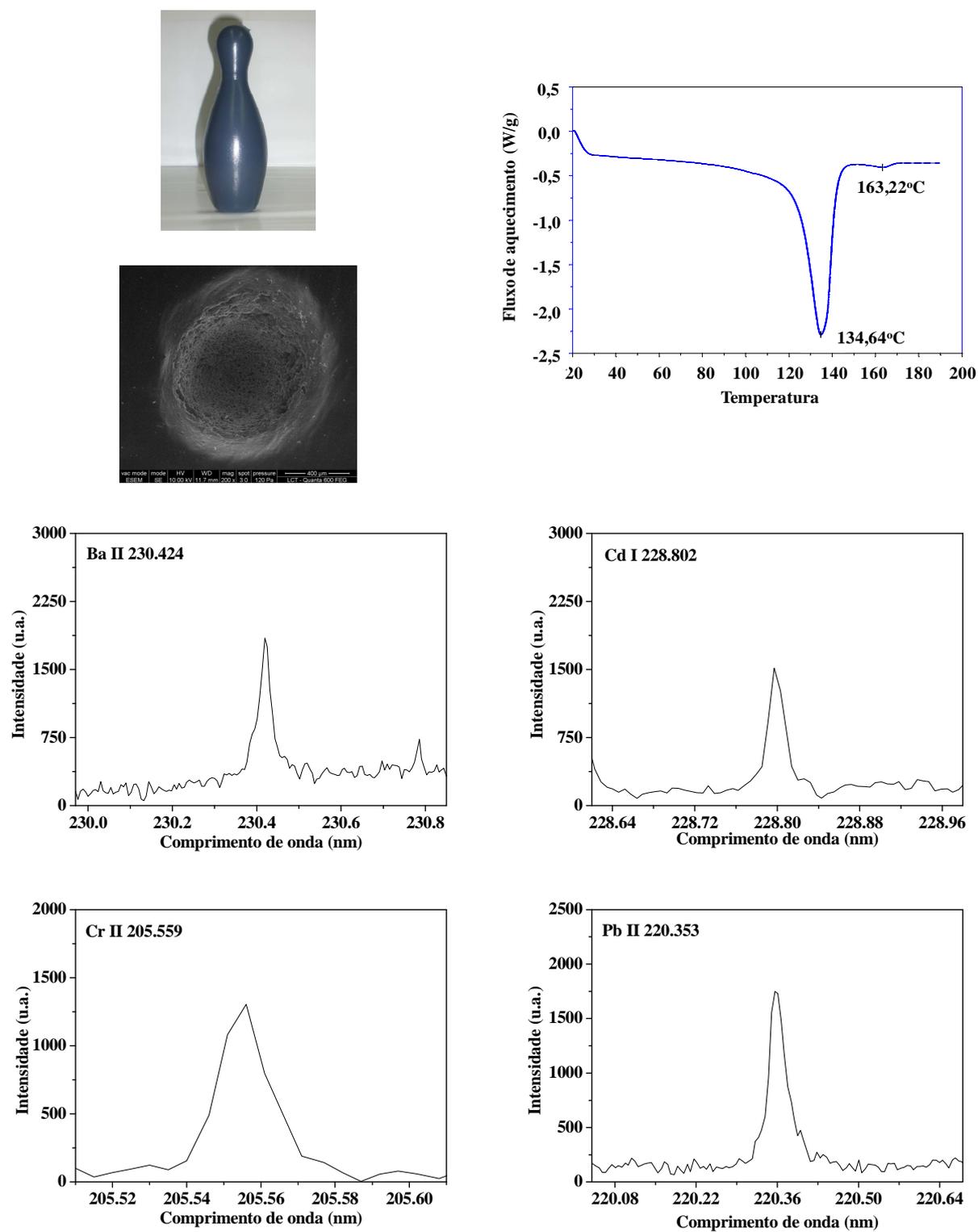


FIGURA 4.7.16 – Imagem da amostra 16, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

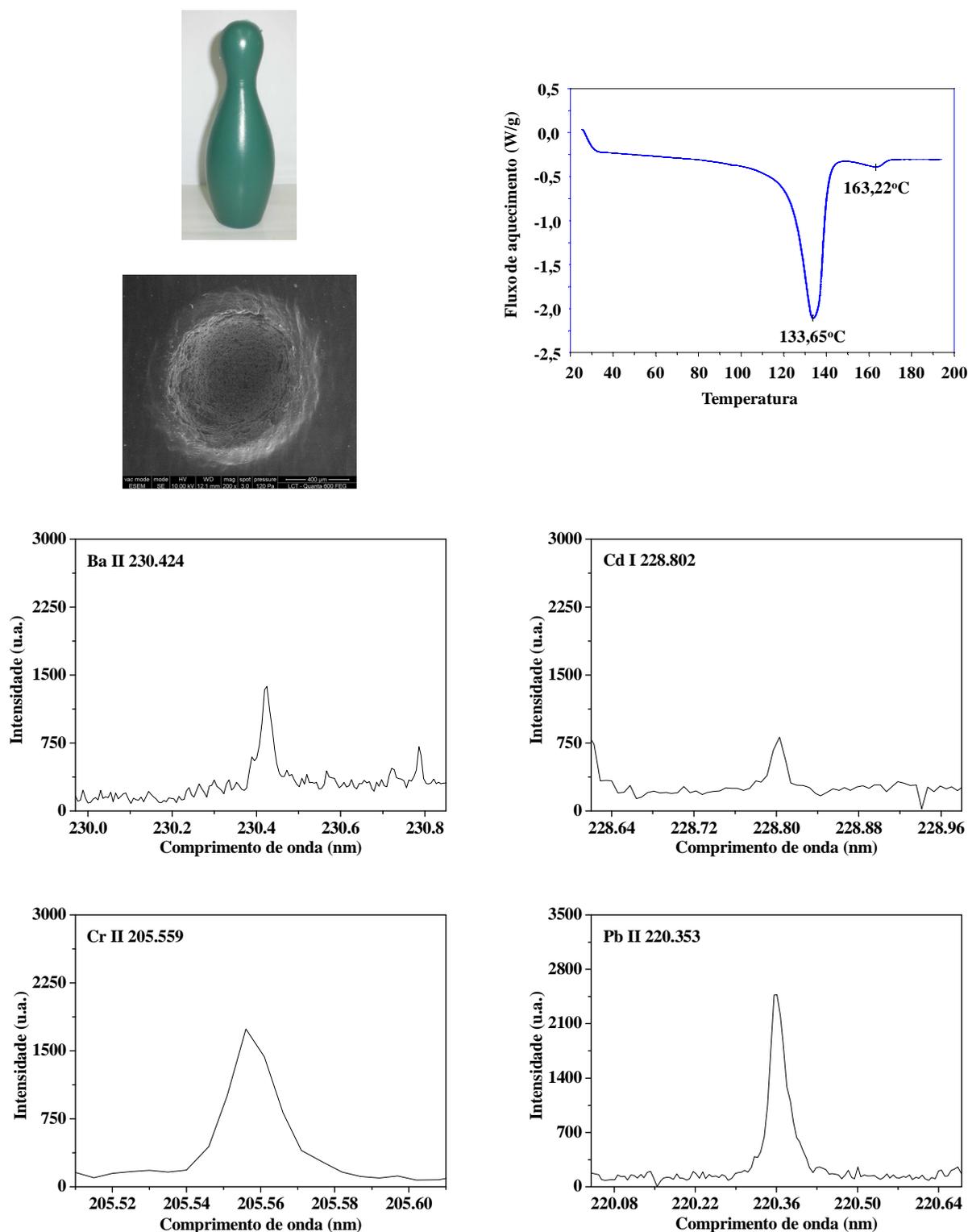


FIGURA 4.7.17 – Imagem da amostra 17, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

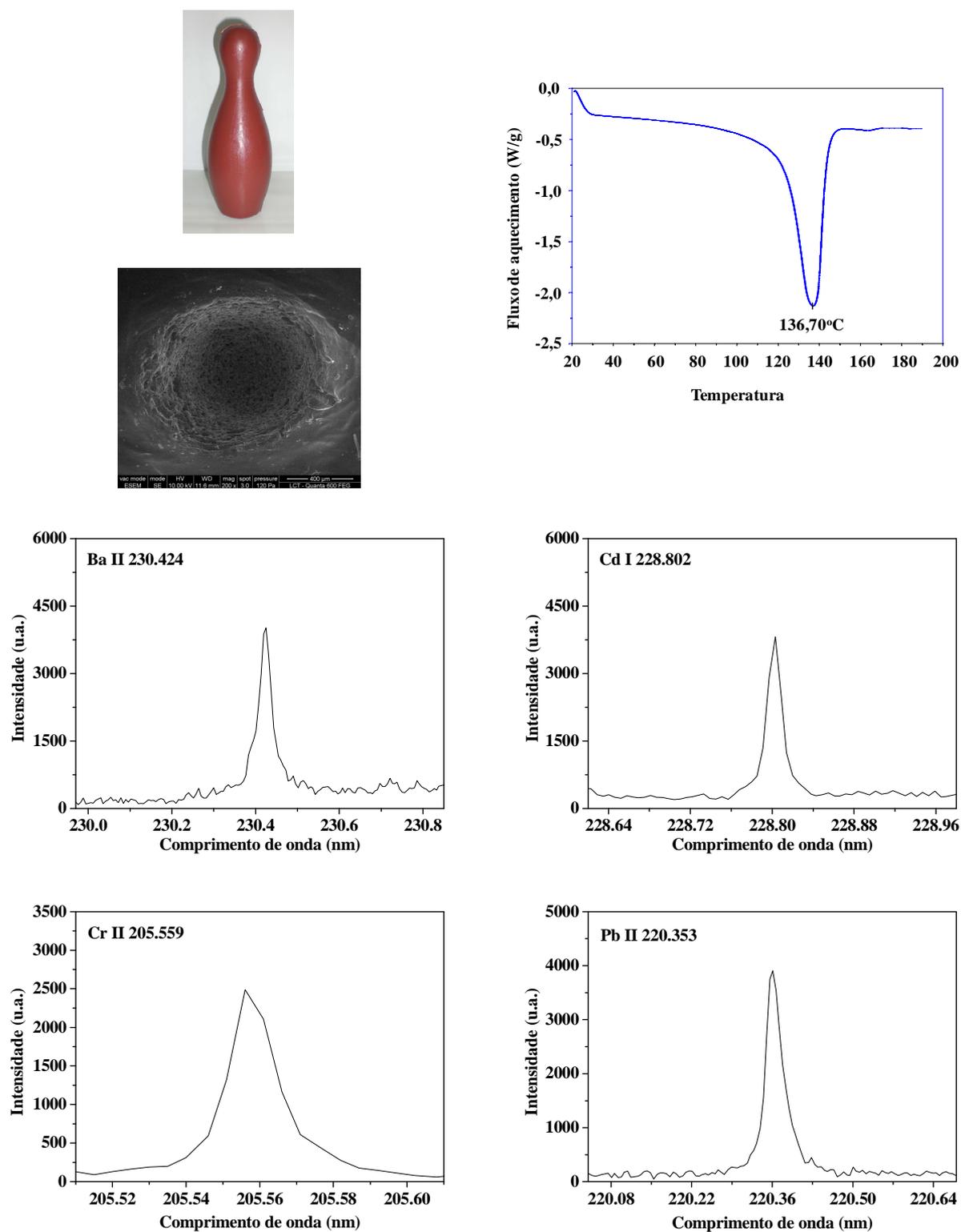


FIGURA 4.7.18 – Imagem da amostra 18, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

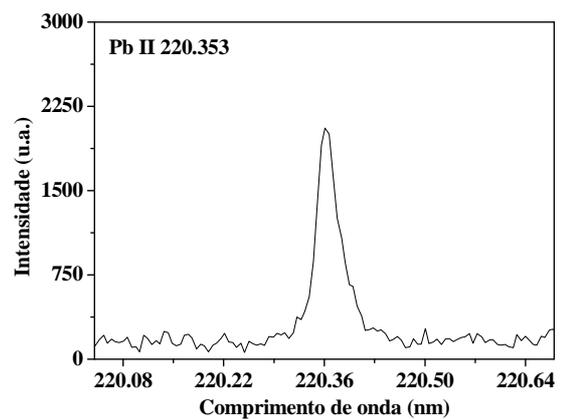
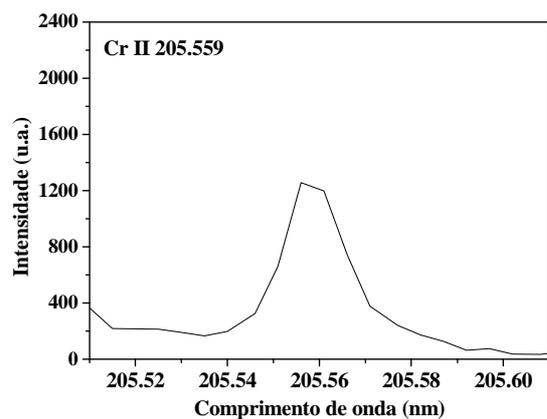
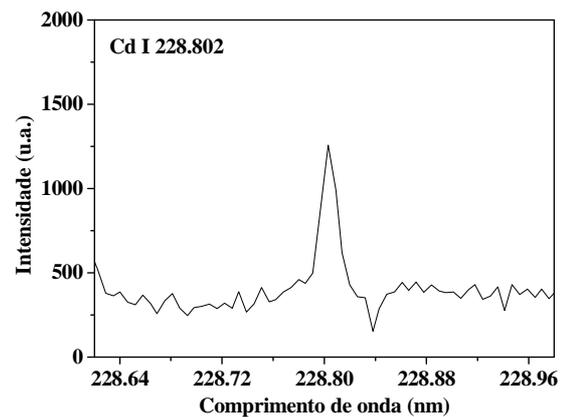
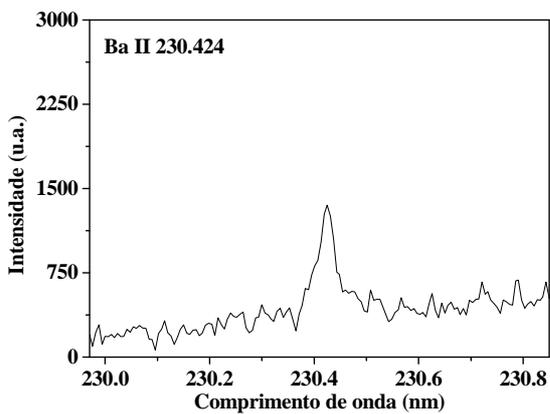
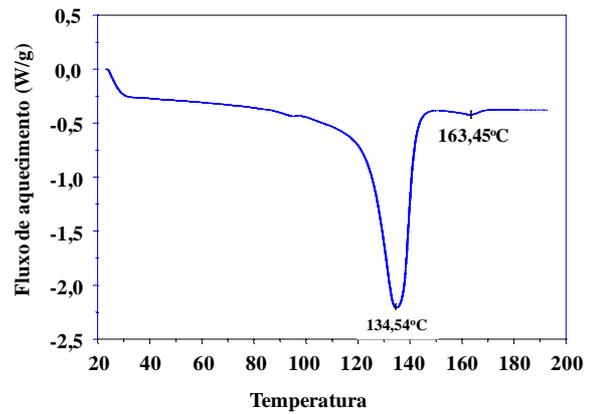
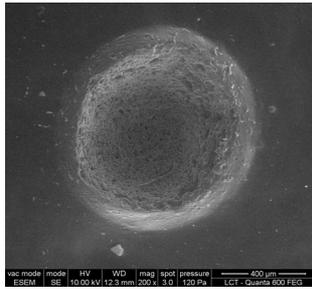


FIGURA 4.7.19 – Imagem da amostra 19, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

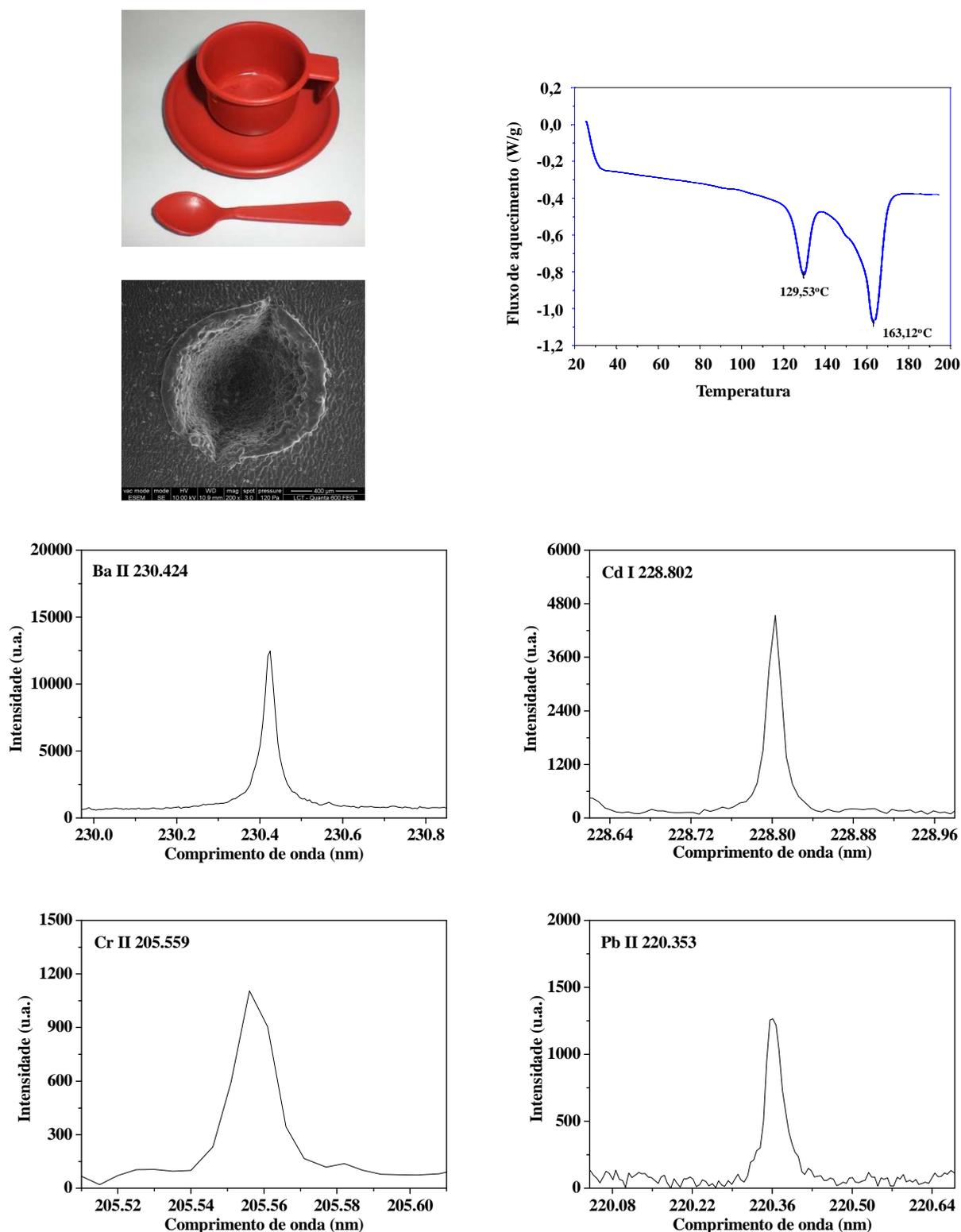


FIGURA 4.7.20 – Imagem da amostra 20, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

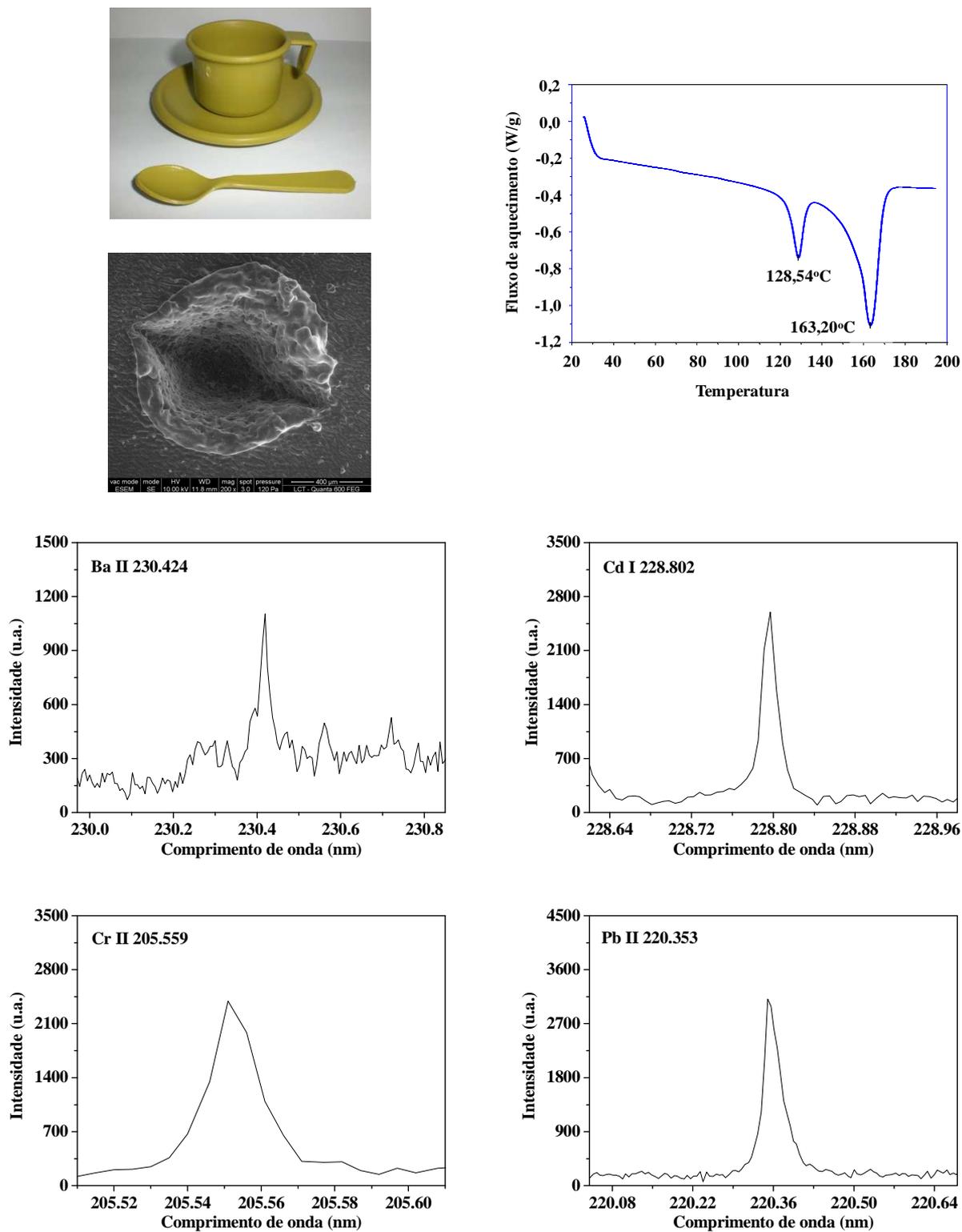


FIGURA 4.7.21 – Imagem da amostra 21, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

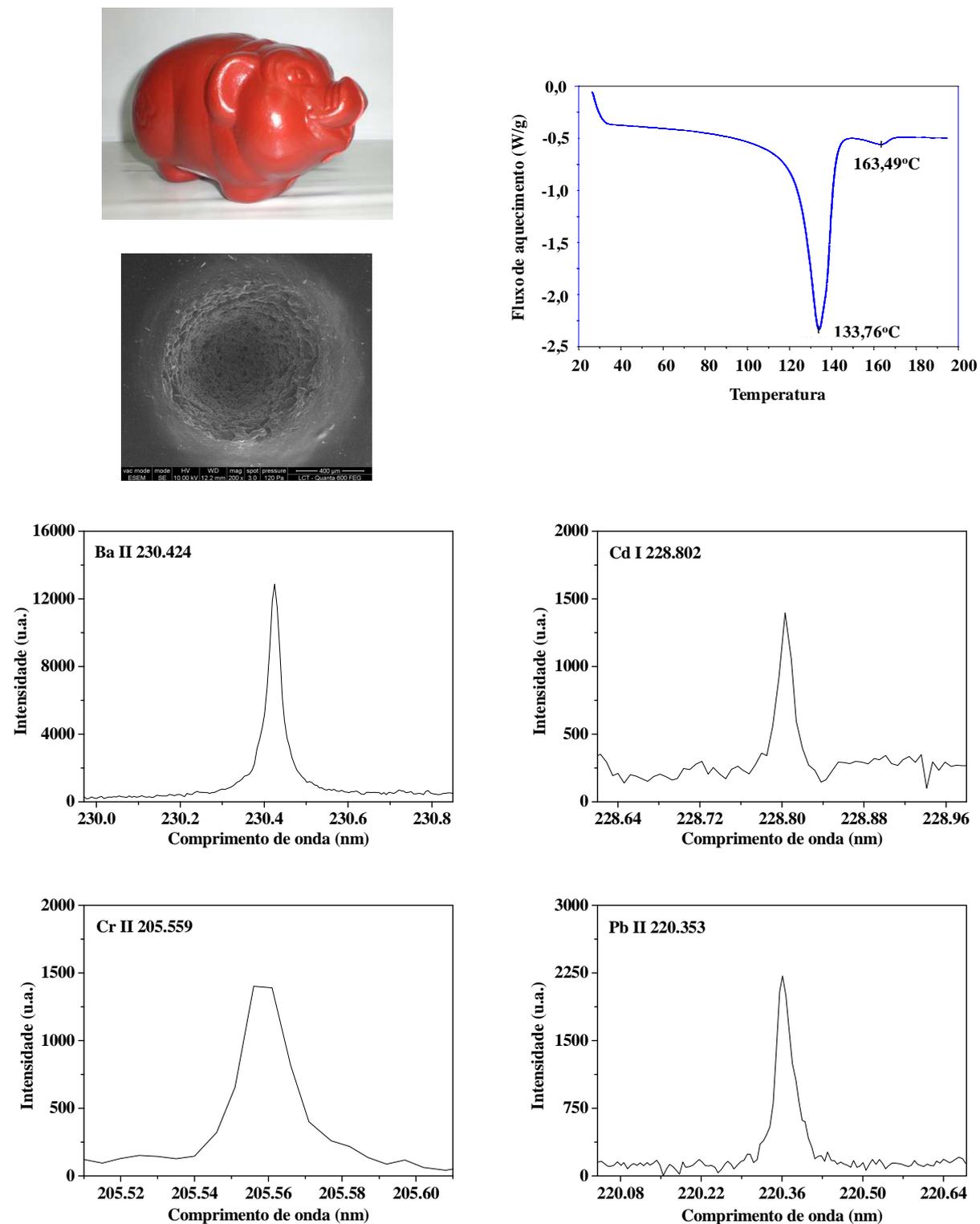


FIGURA 4.7.22 – Imagem da amostra 22, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

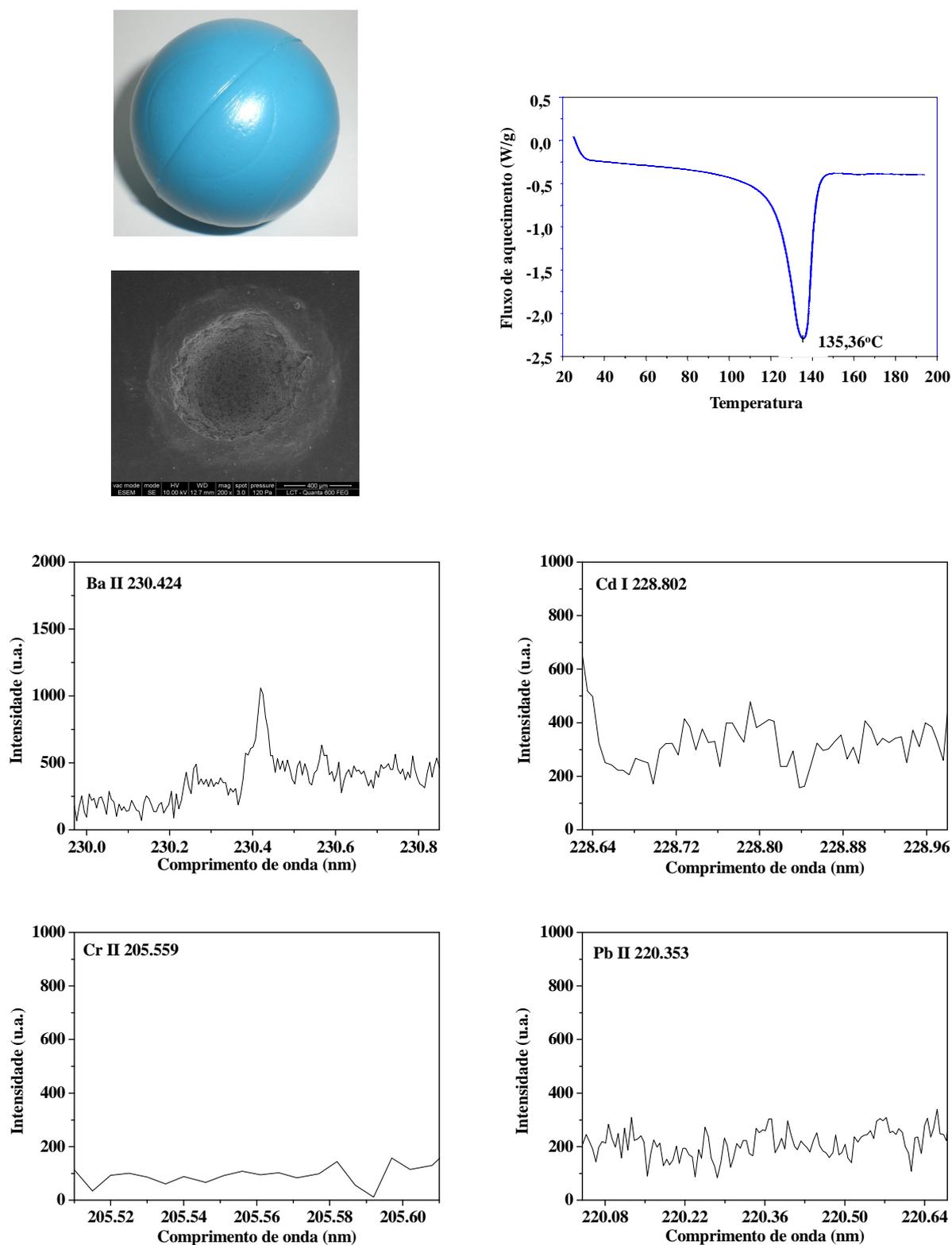


FIGURA 4.7.23 – Imagem da amostra 23, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

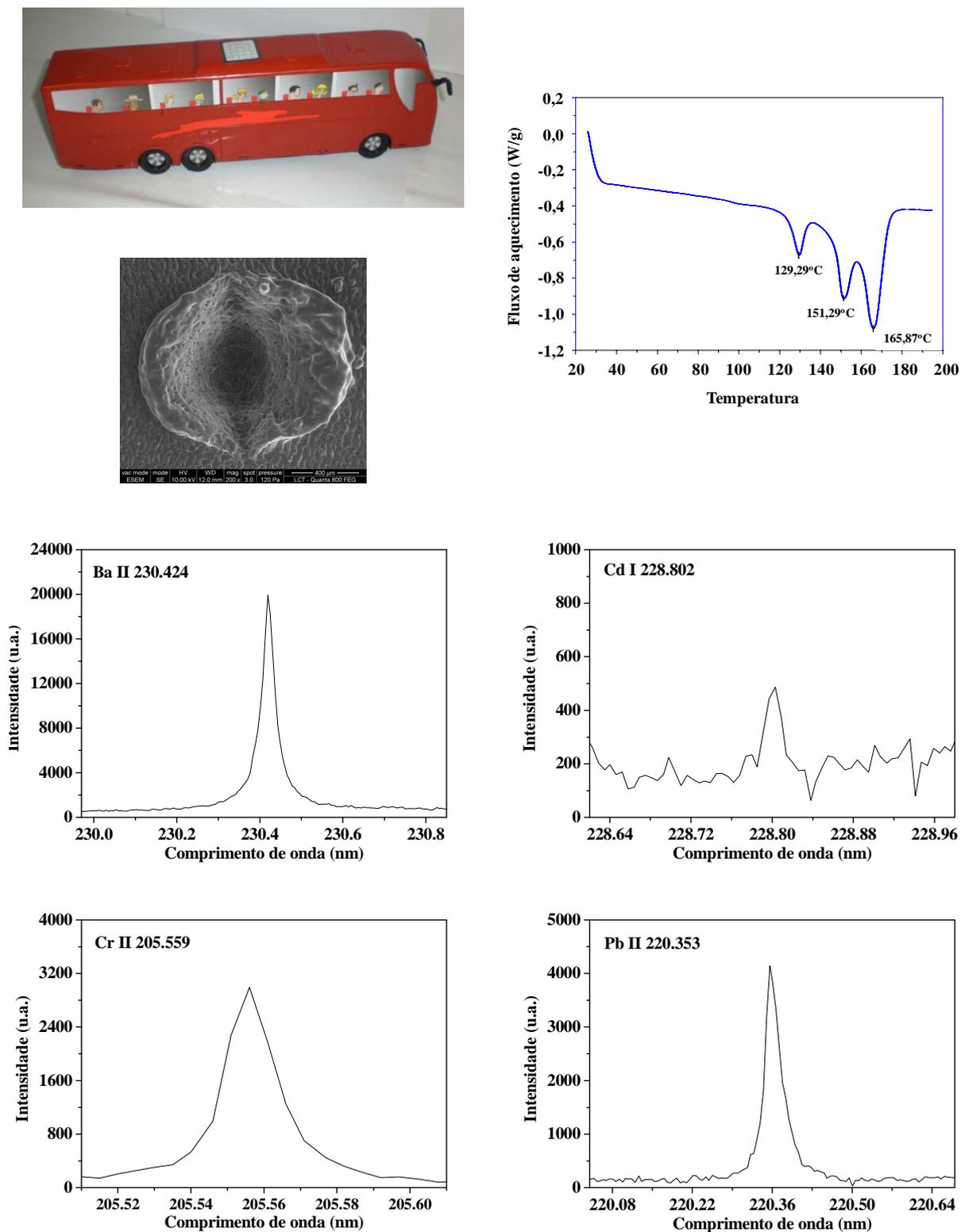


FIGURA 4.7.24 – Imagem da amostra 24, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

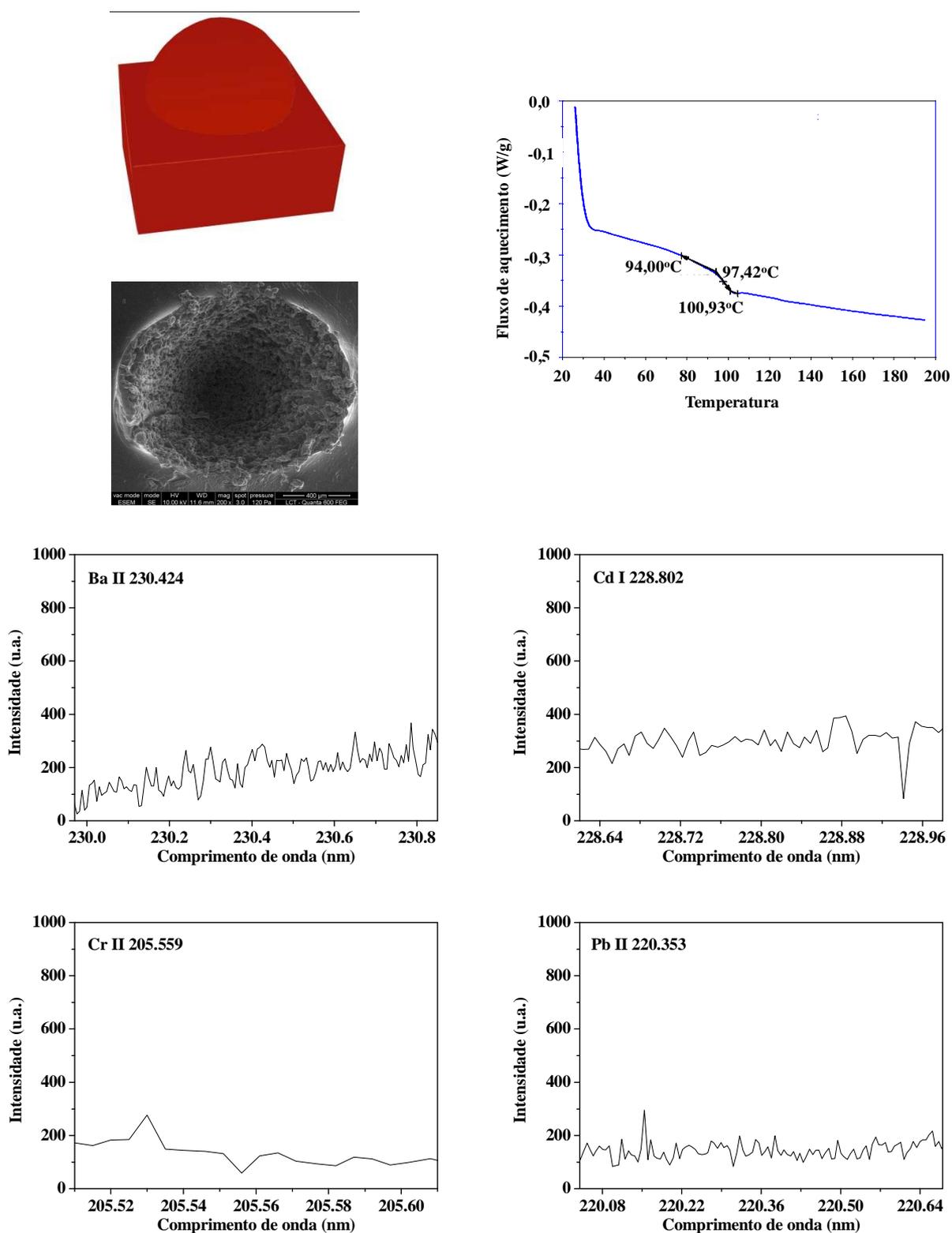


FIGURA 4.7.25 – Imagem da amostra 25, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

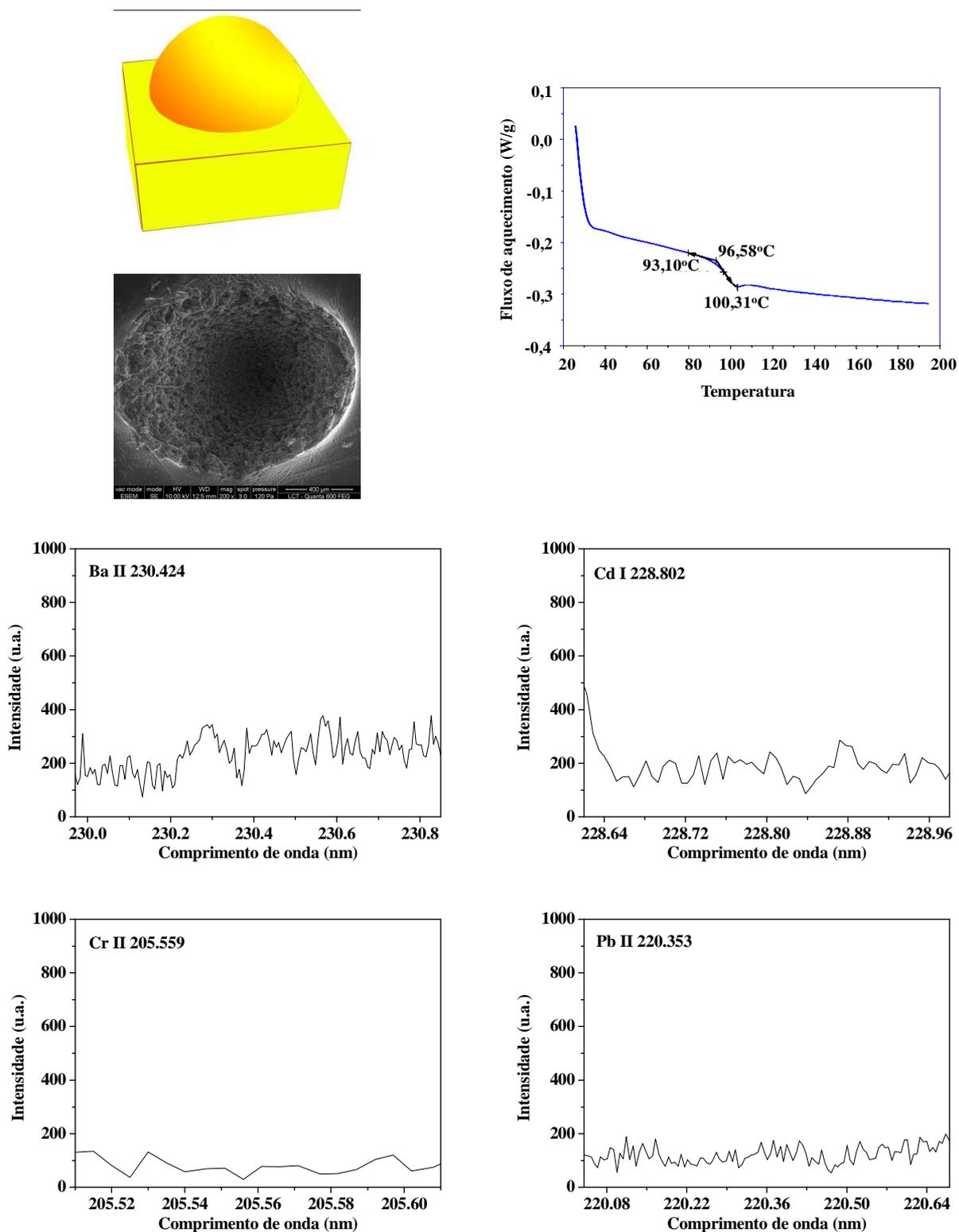


FIGURA 4.7.26 – Imagem da amostra 26, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

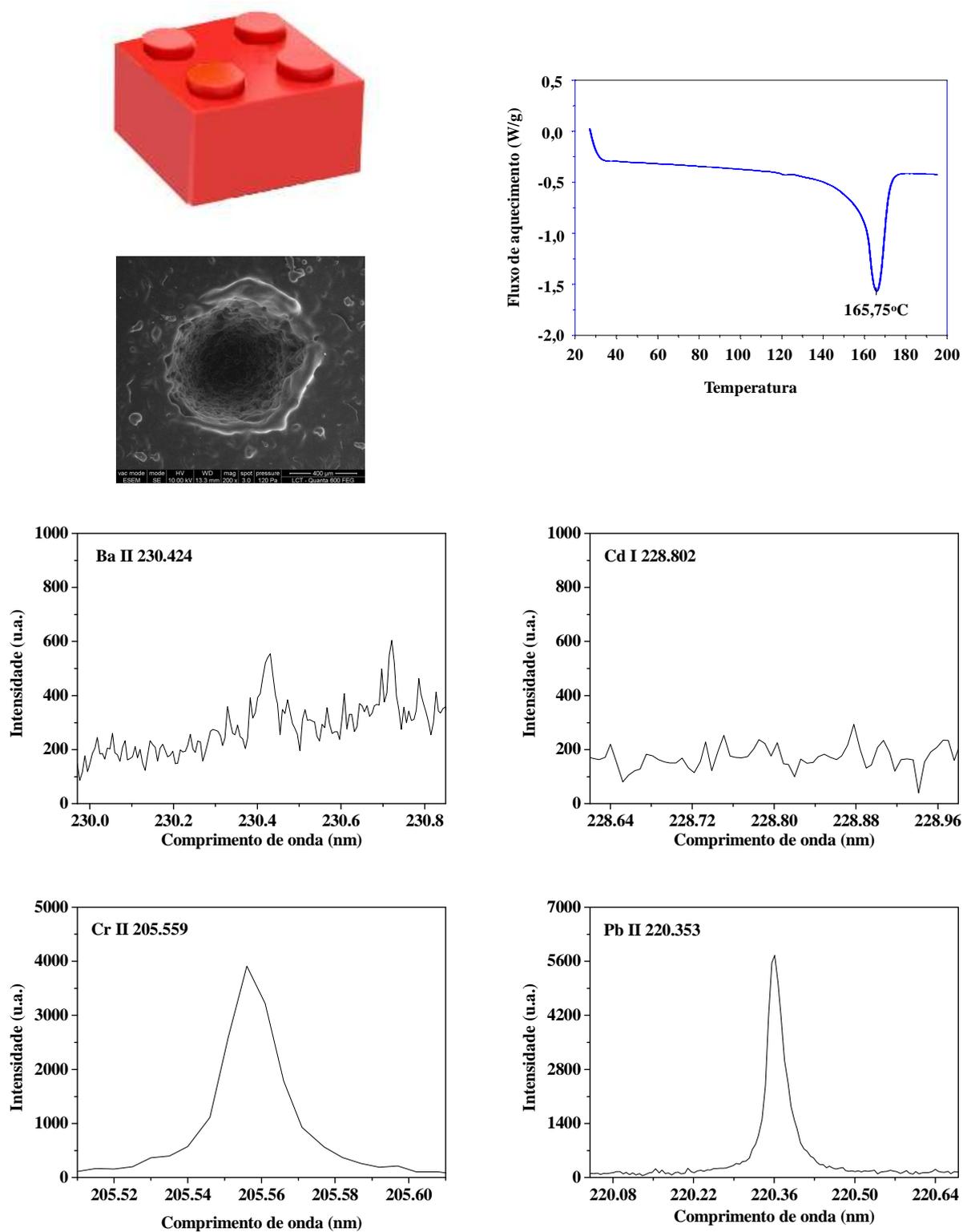


FIGURA 4.7.27 – Imagem da amostra 27, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

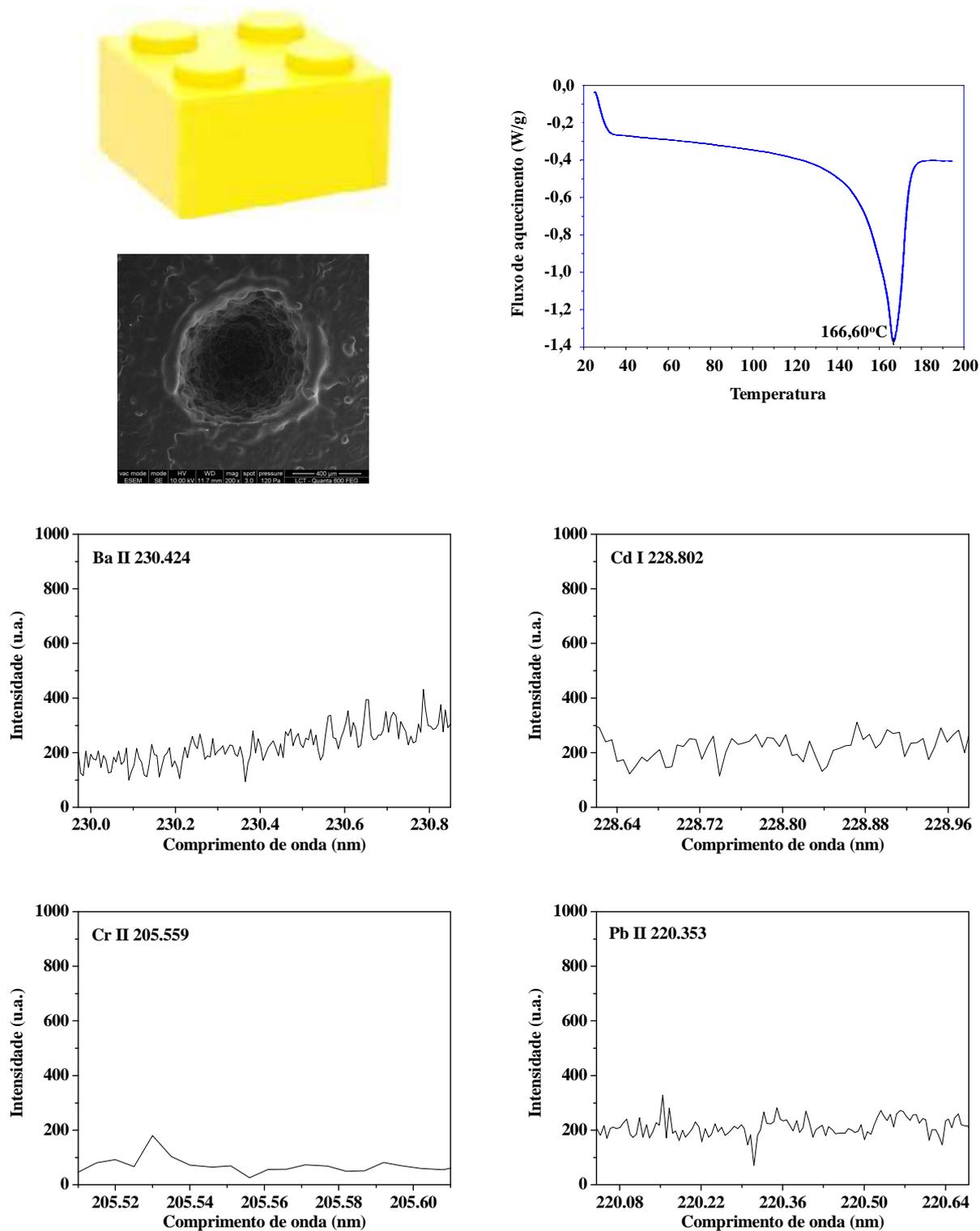


FIGURA 4.7.28 – Imagem da amostra 28, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

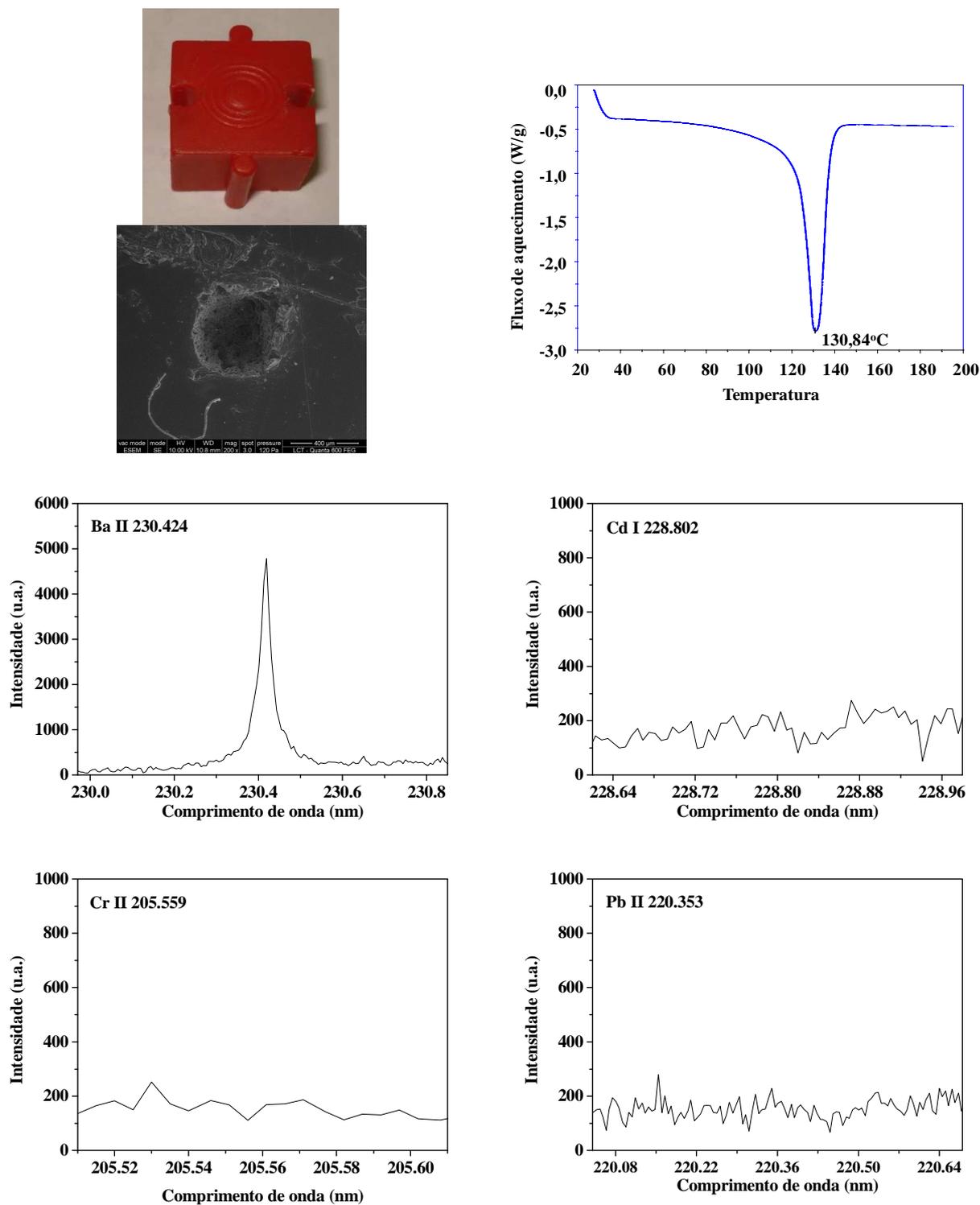


FIGURA 4.7.29 – Imagem da amostra 29, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

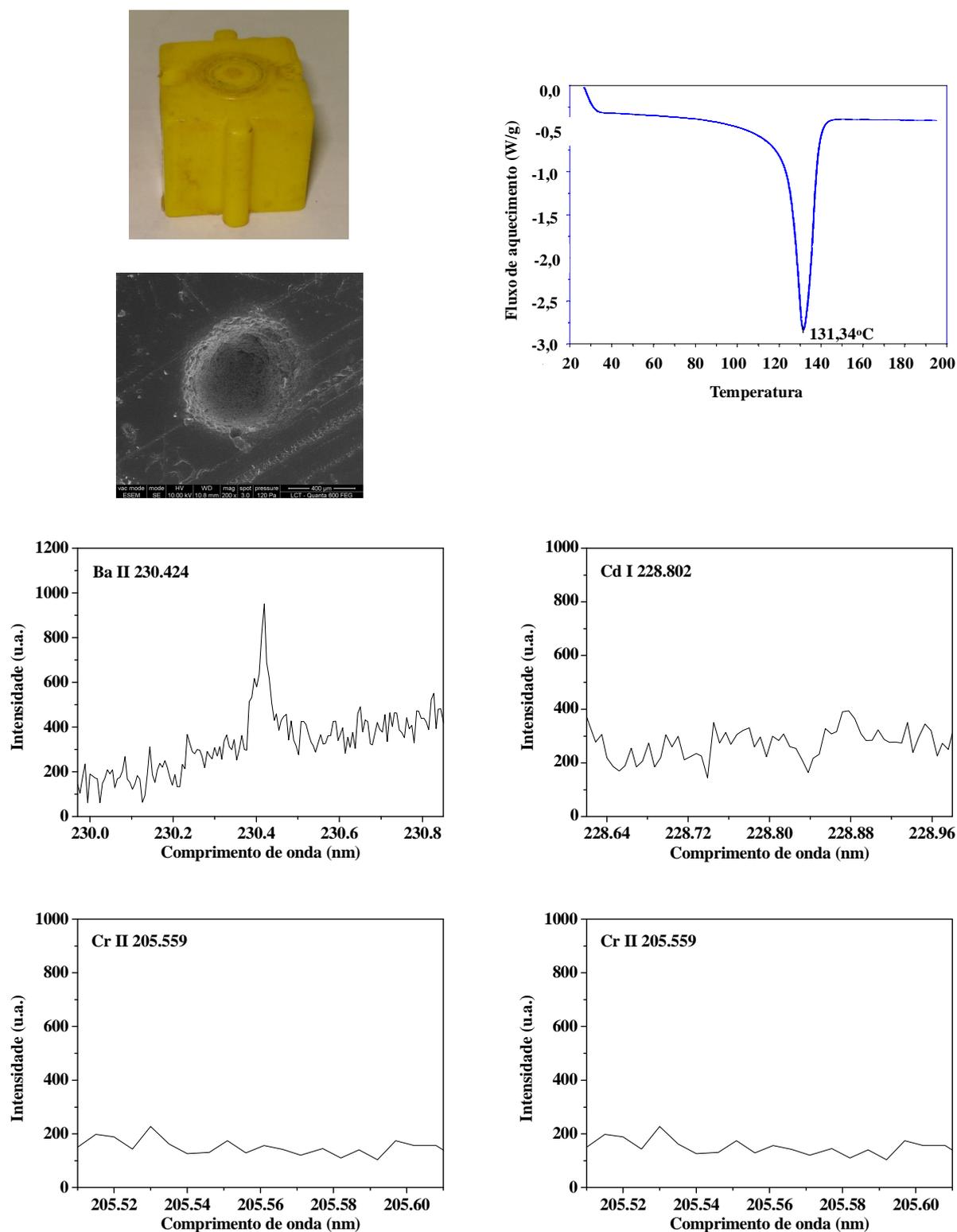


FIGURA 4.7.30 – Imagem da amostra 30, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

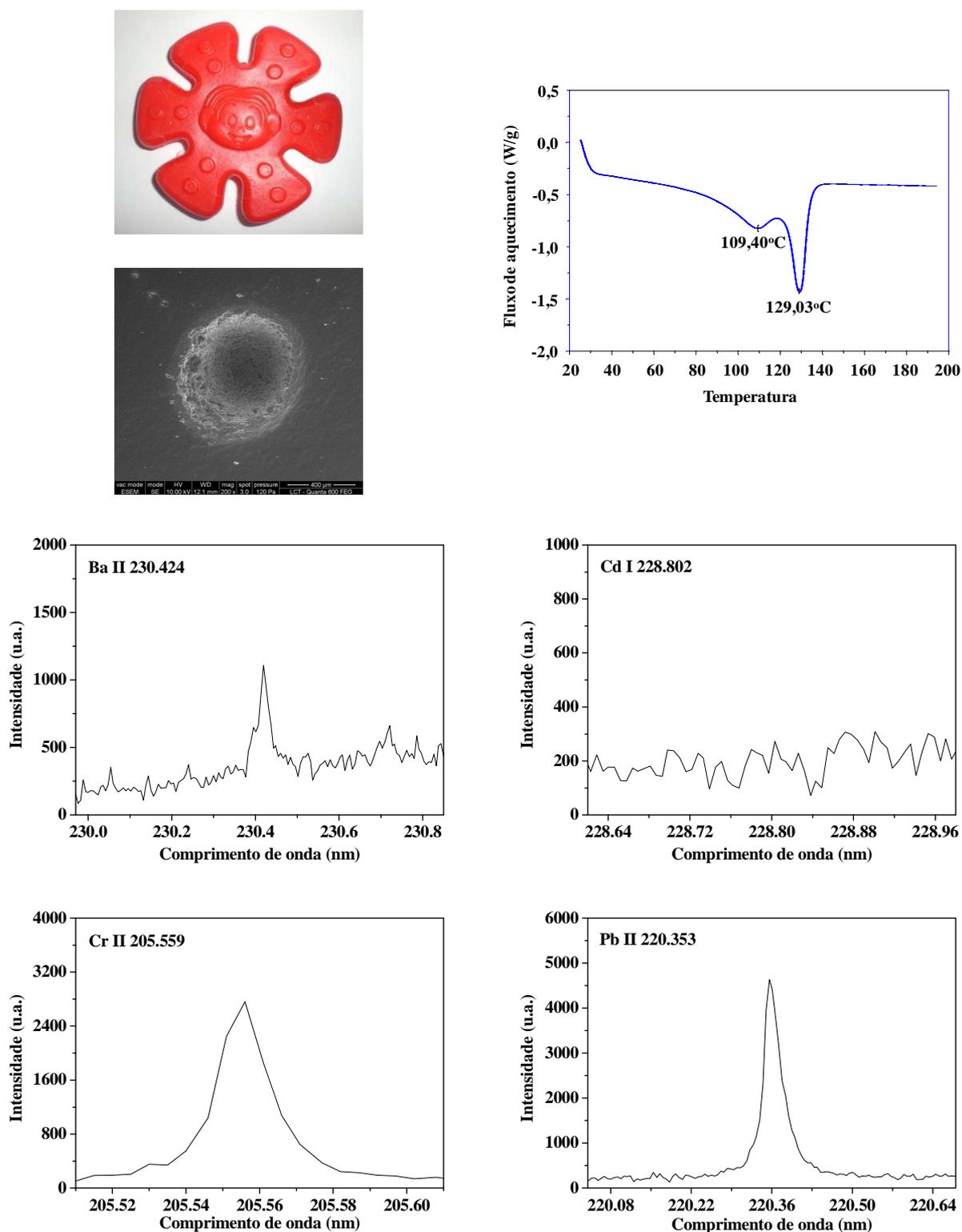


FIGURA 4.7.31 – Imagem da amostra 31, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

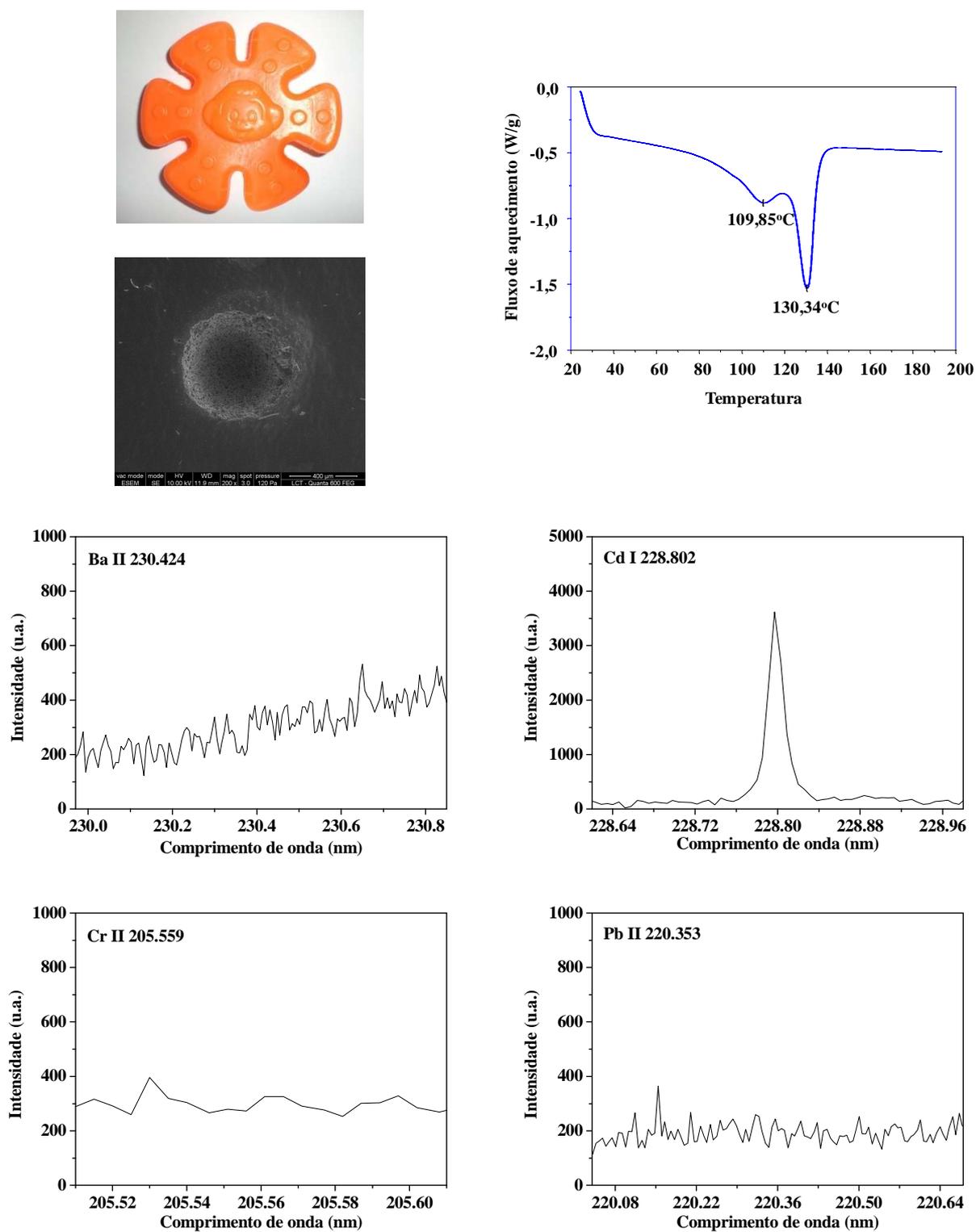


FIGURA 4.7.32 – Imagem da amostra 32, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

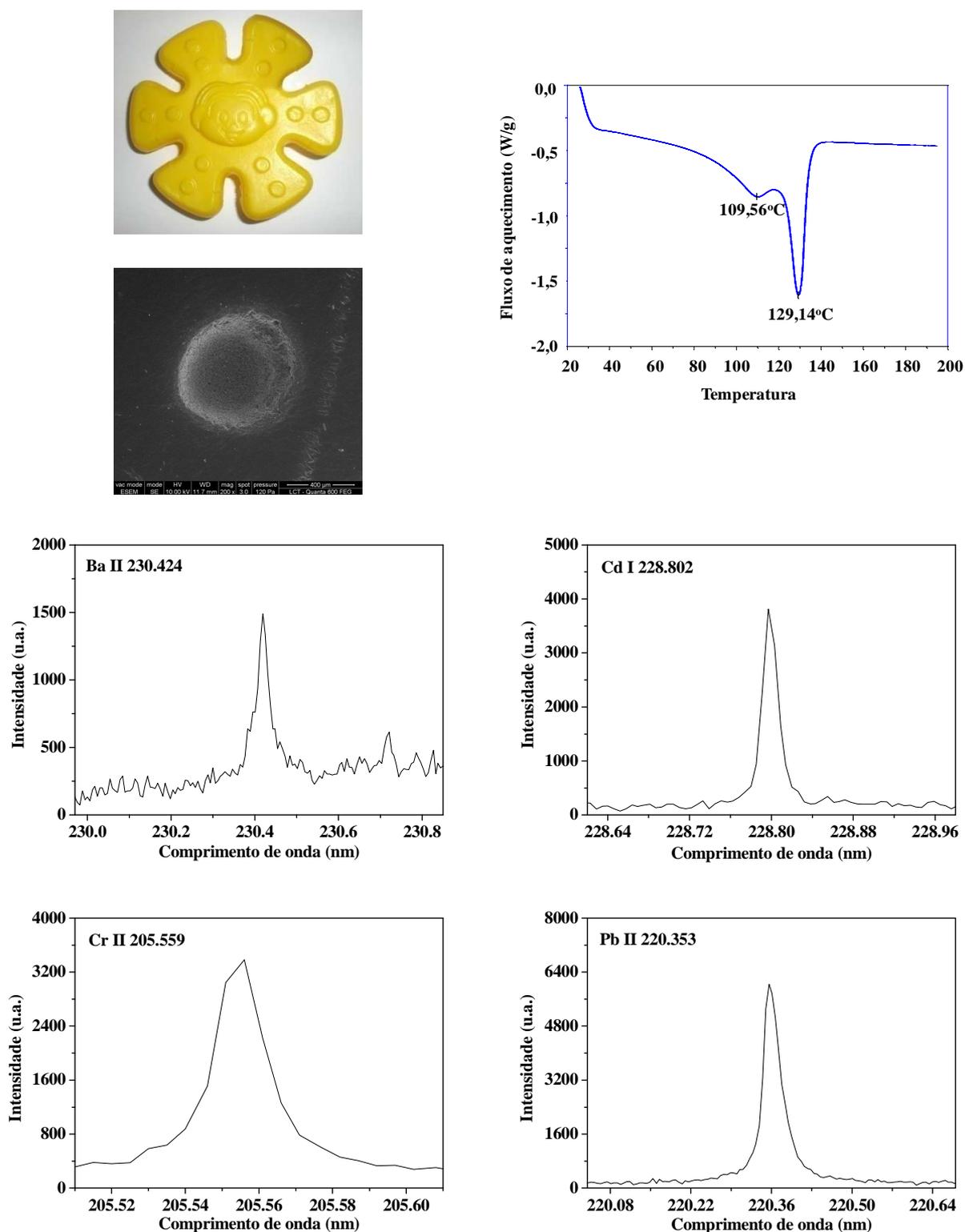


FIGURA 4.7.33 – Imagem da amostra 33, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

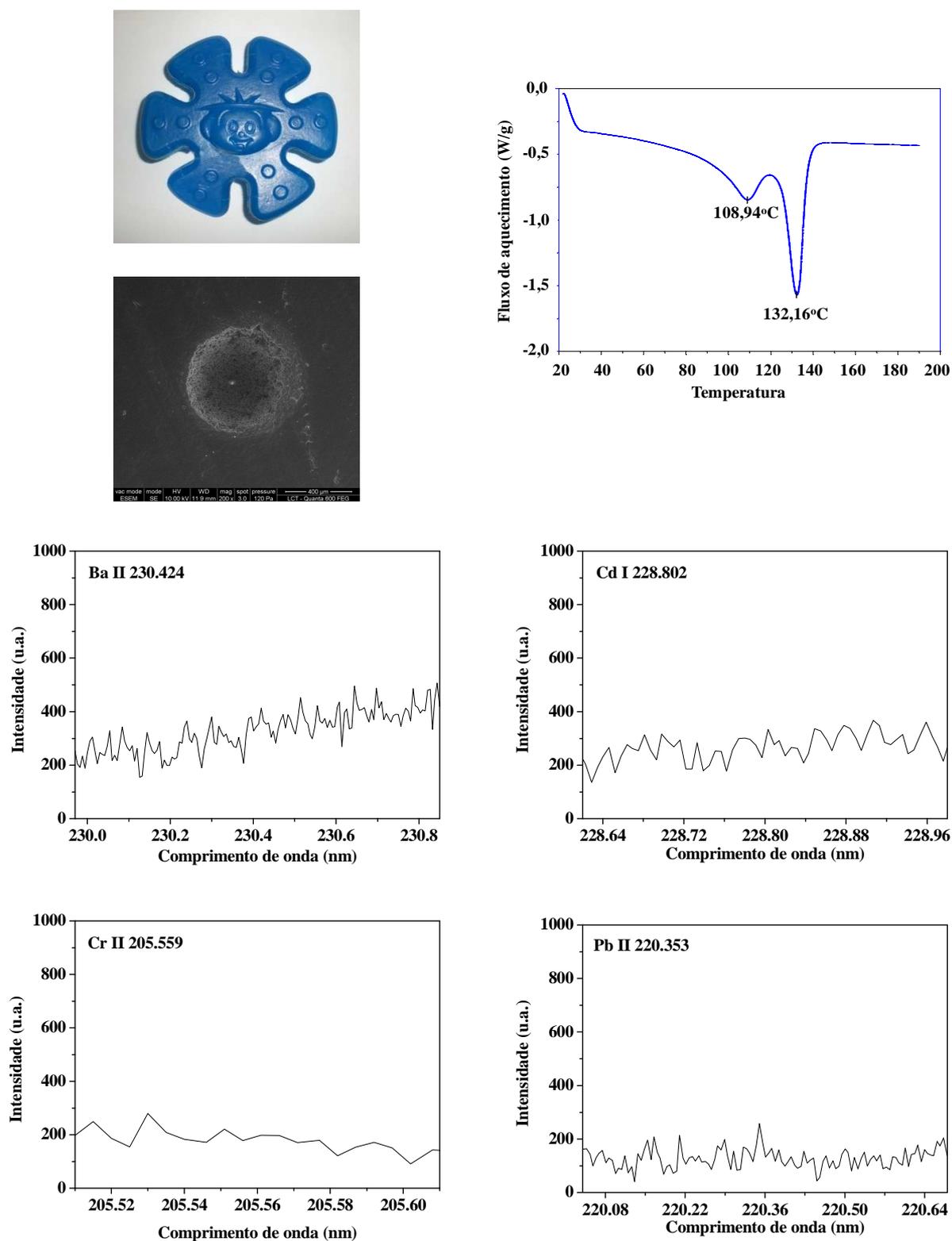


FIGURA 4.7.34 – Imagem da amostra 34, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

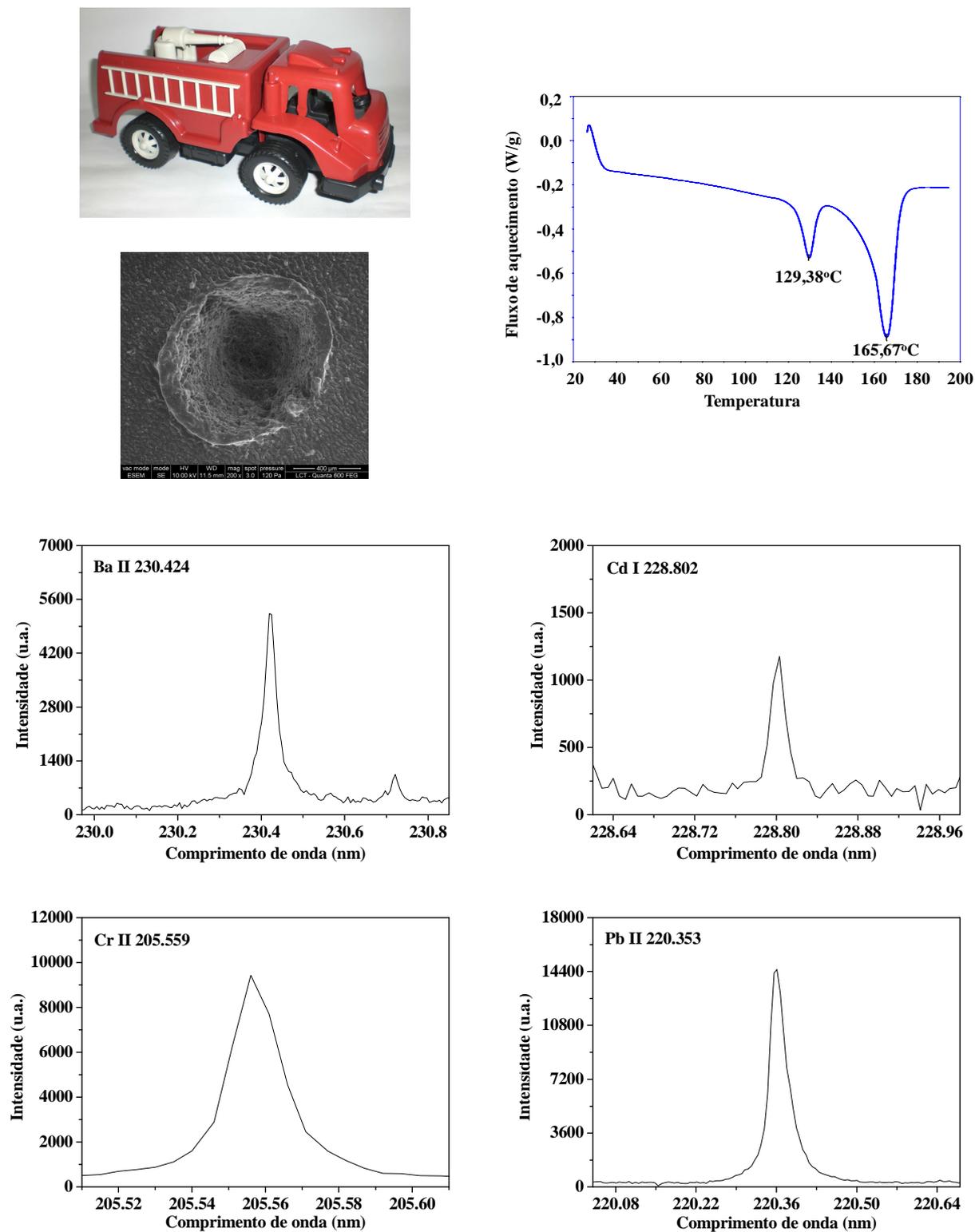


FIGURA 4.7.35 – Imagem da amostra 35, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

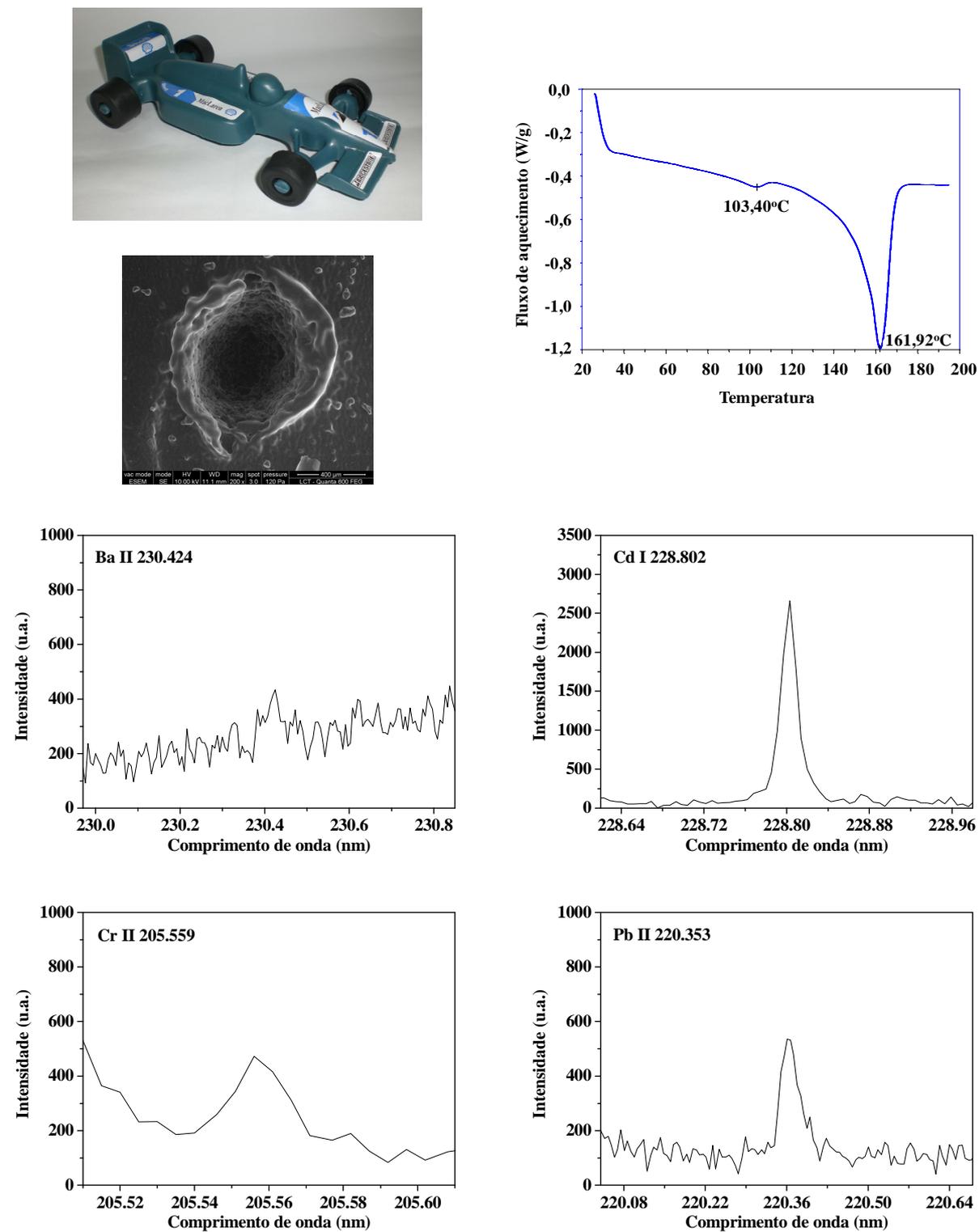


FIGURA 4.7.36 – Imagem da amostra 36, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 µs de atraso e 6,0 µs de integração.

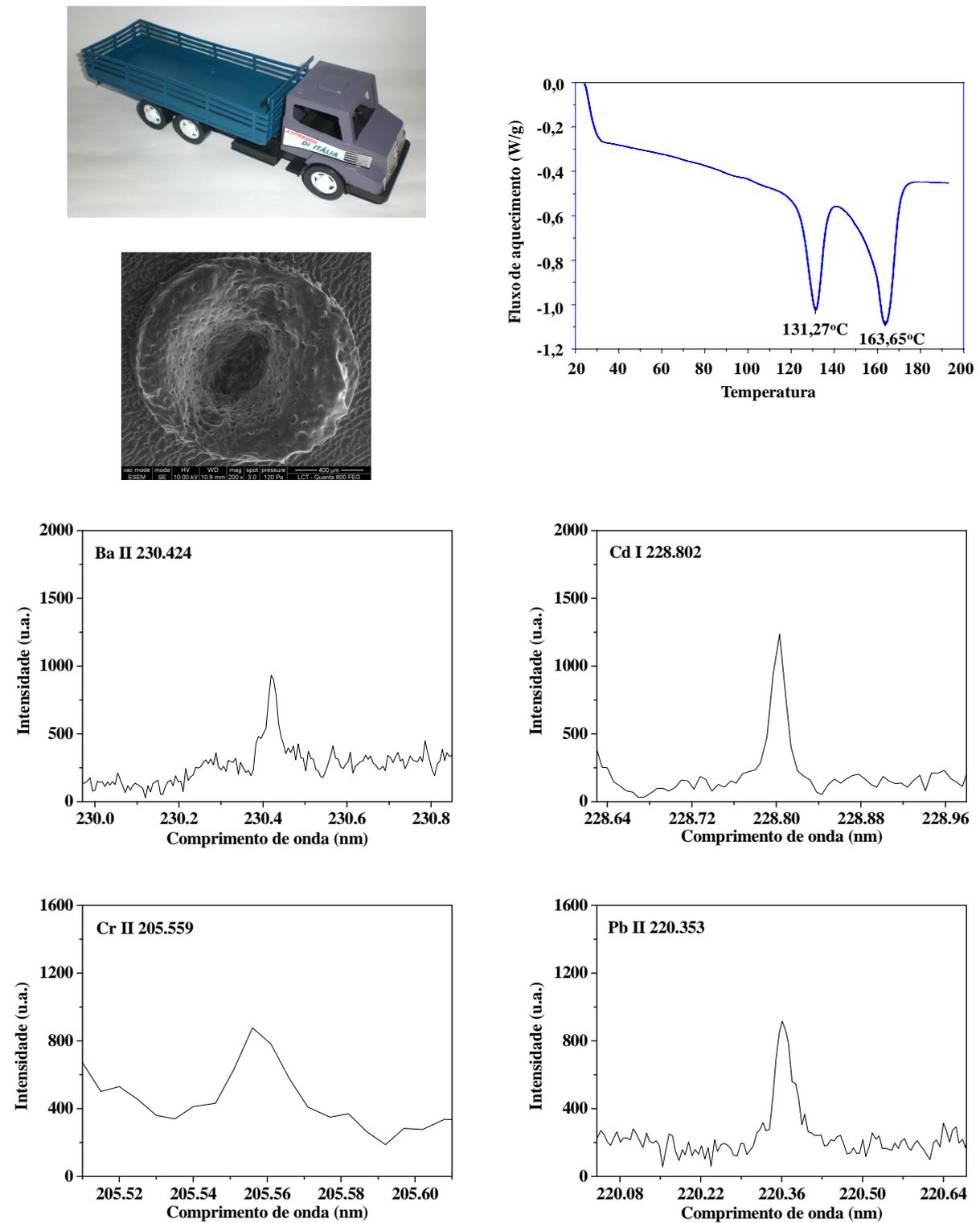


FIGURA 4.7.37 – Imagem da amostra 37, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

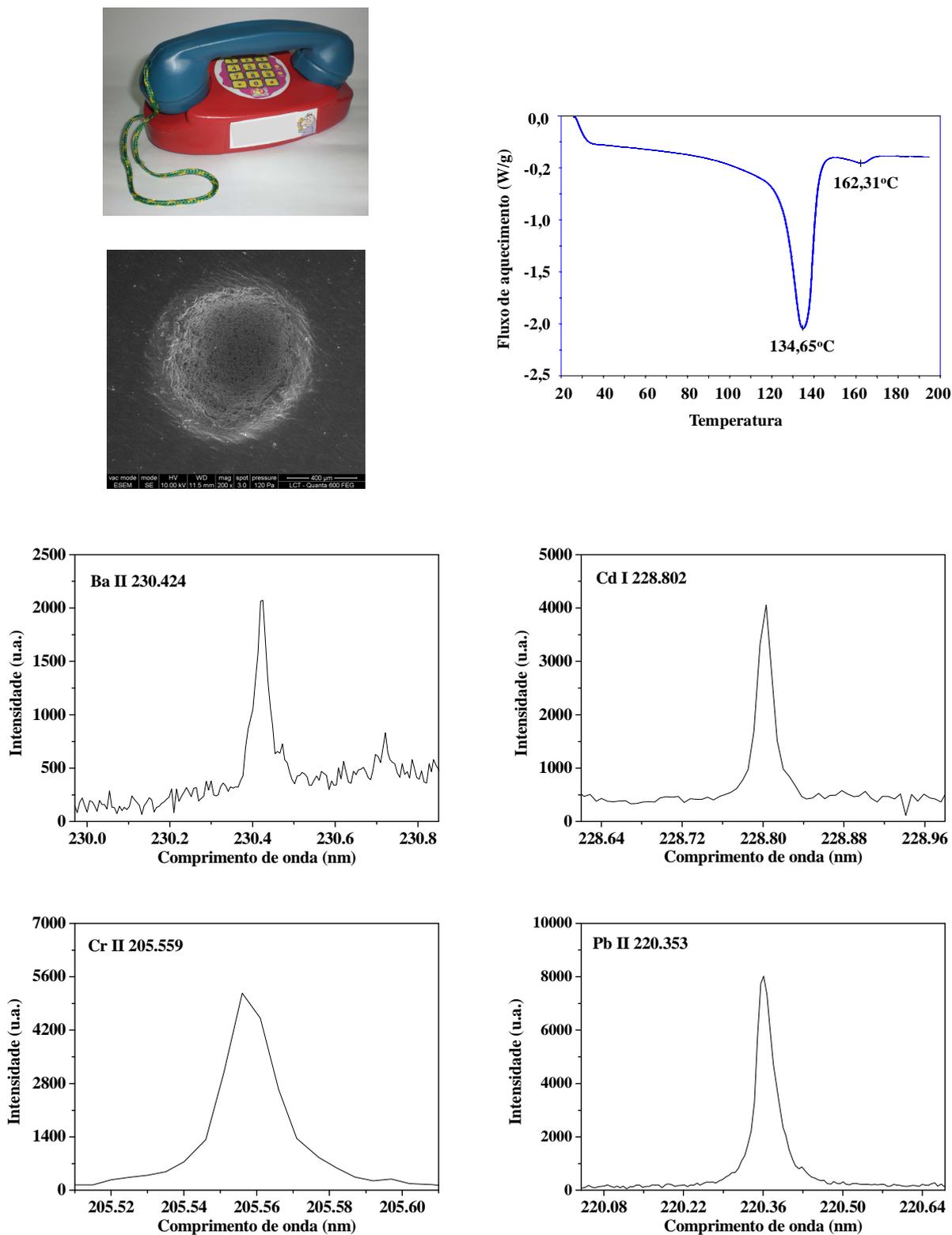


FIGURA 4.7.38 – Imagem da amostra 38, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

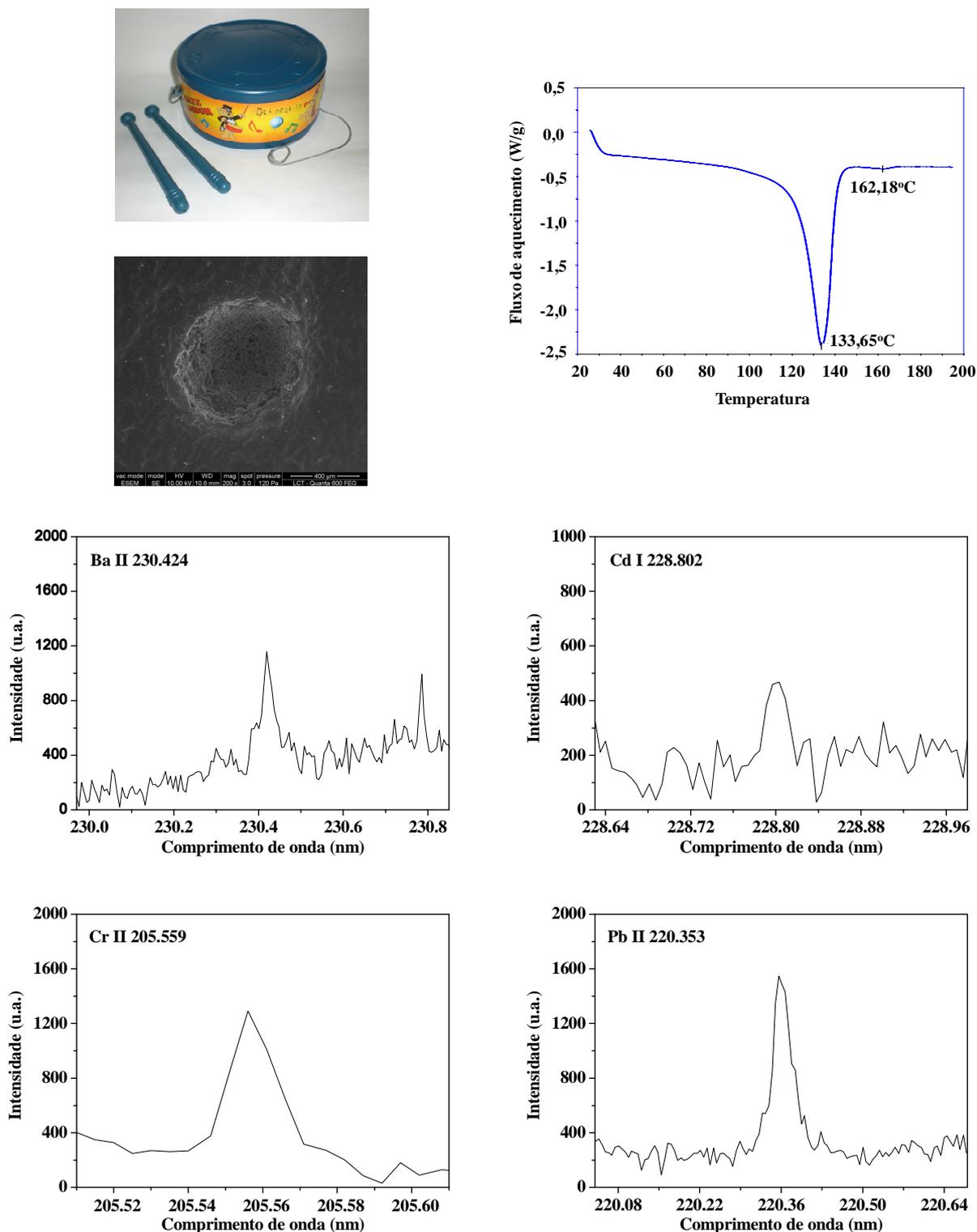


FIGURA 4.7.39 – Imagem da amostra 39, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

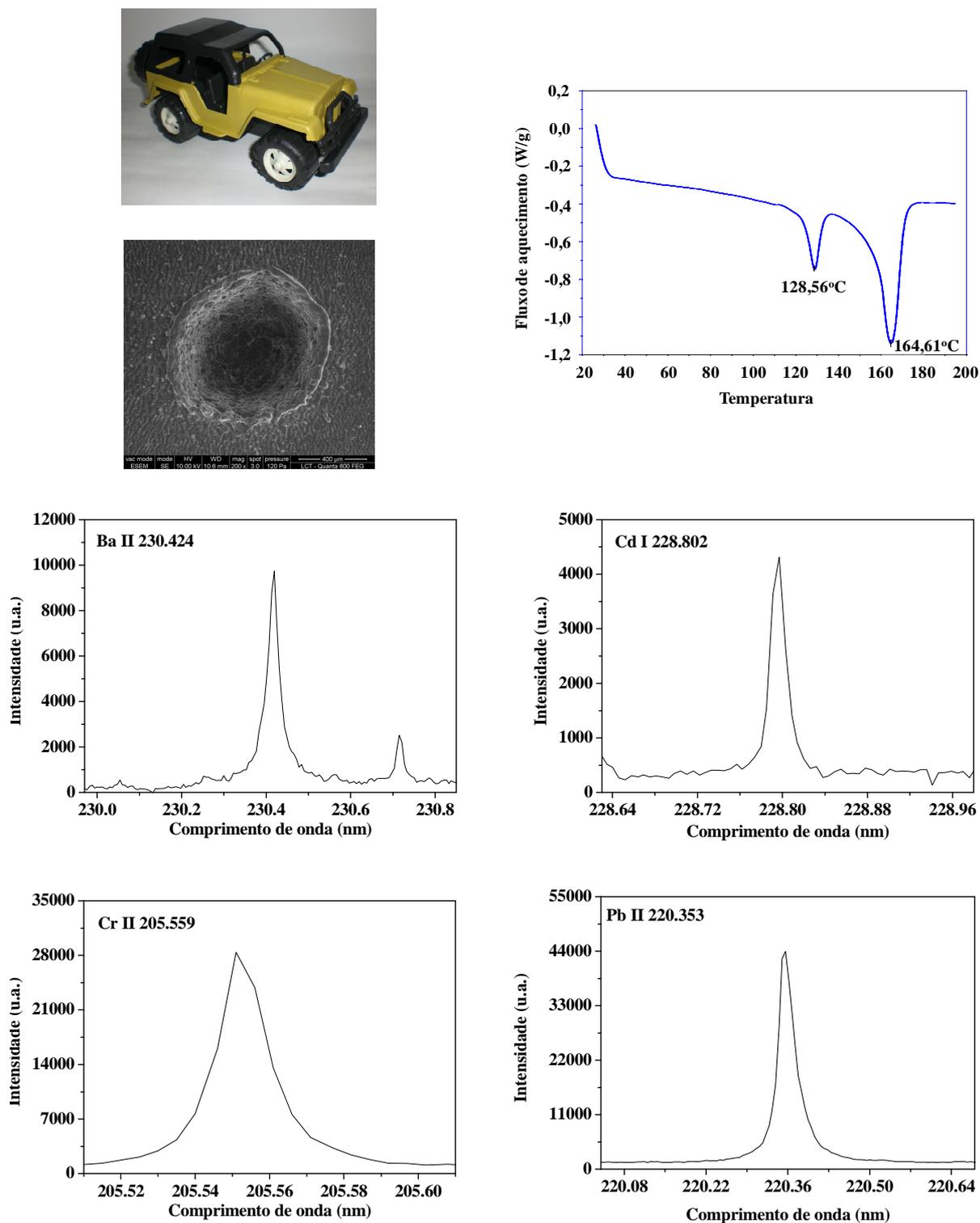


FIGURA 4.7.40 – Imagem da amostra 40, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

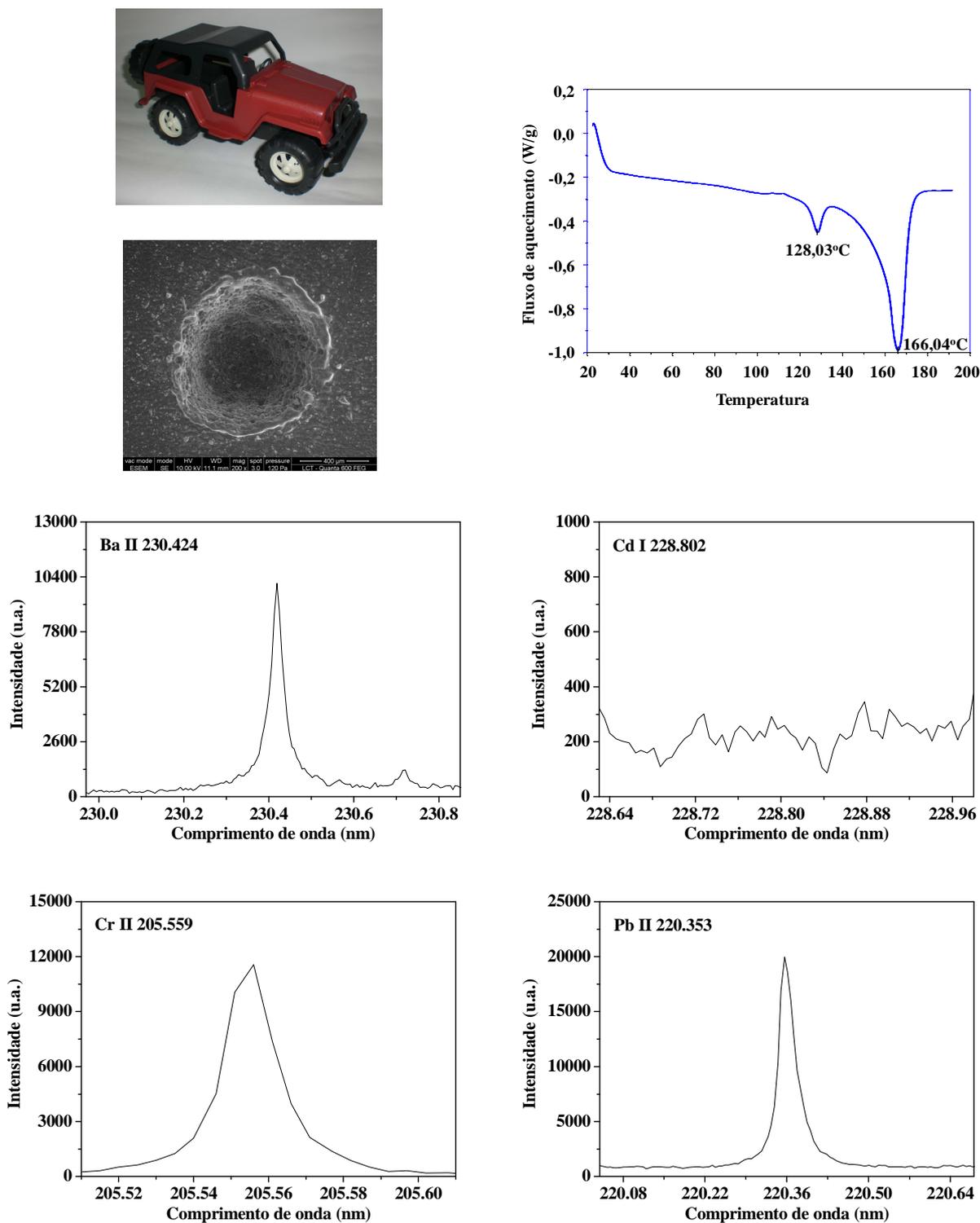


FIGURA 4.7.41 – Imagem da amostra 41, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

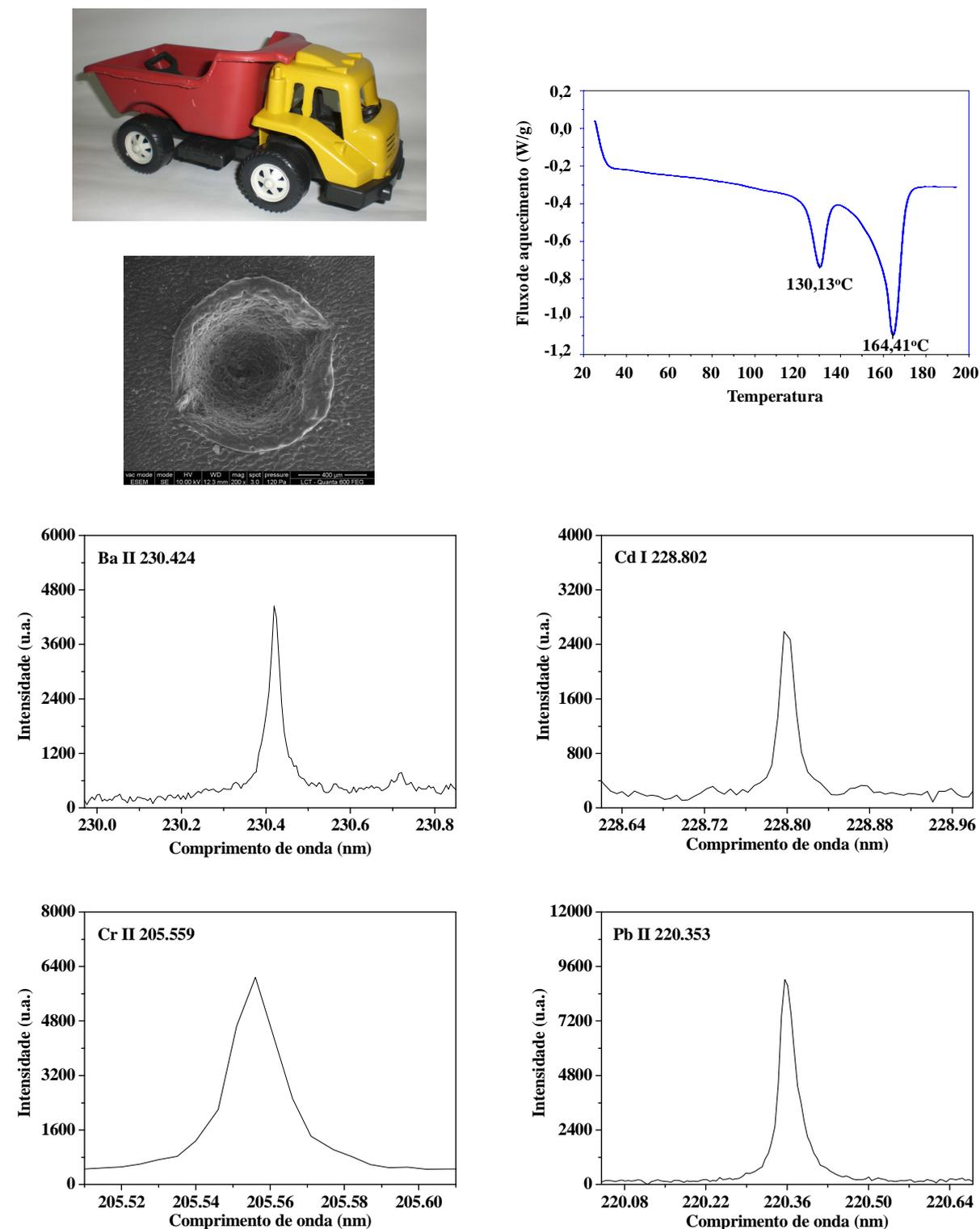


FIGURA 4.7.42 – Imagem da amostra 42, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

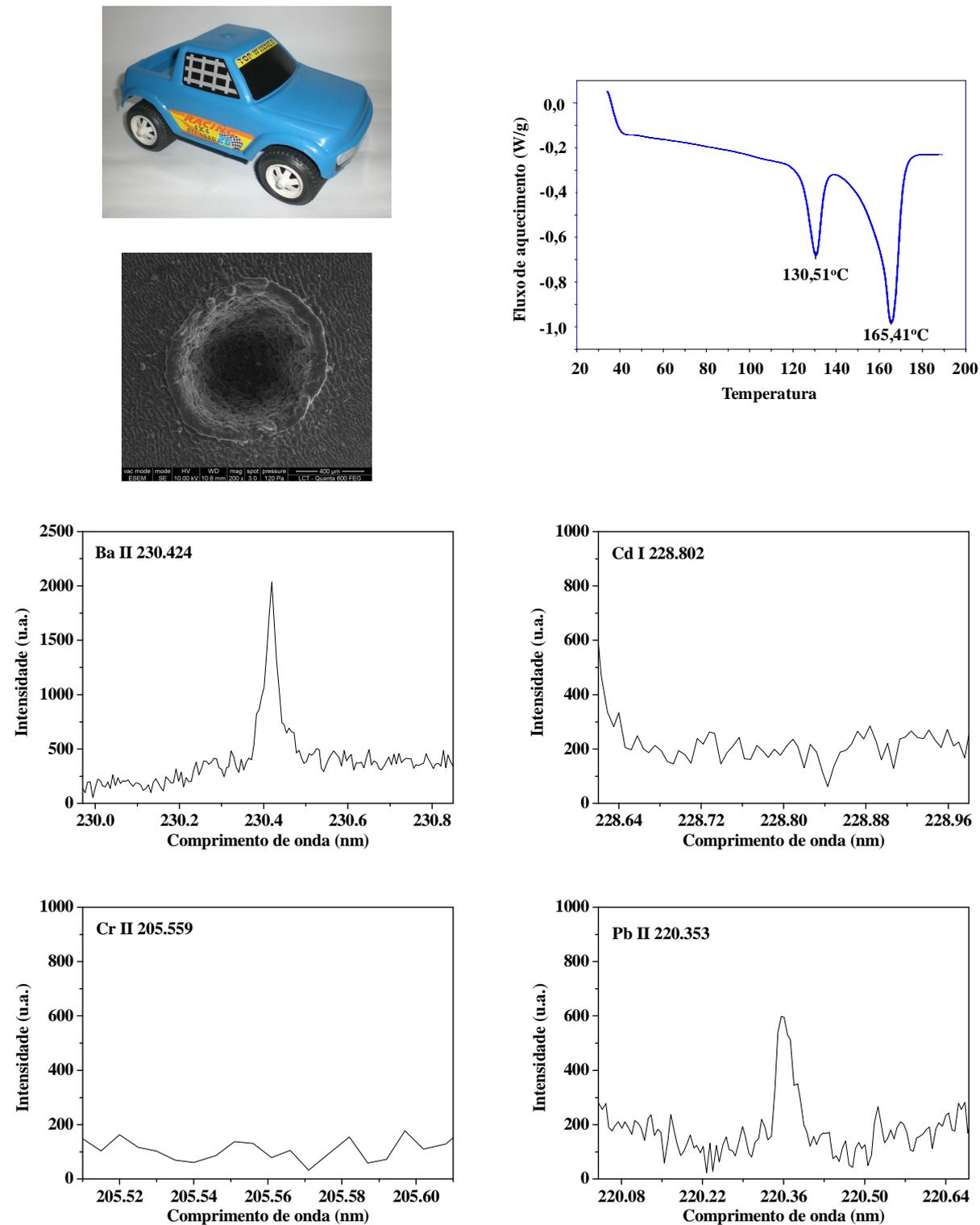


FIGURA 4.7.43 – Imagem da amostra 43, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

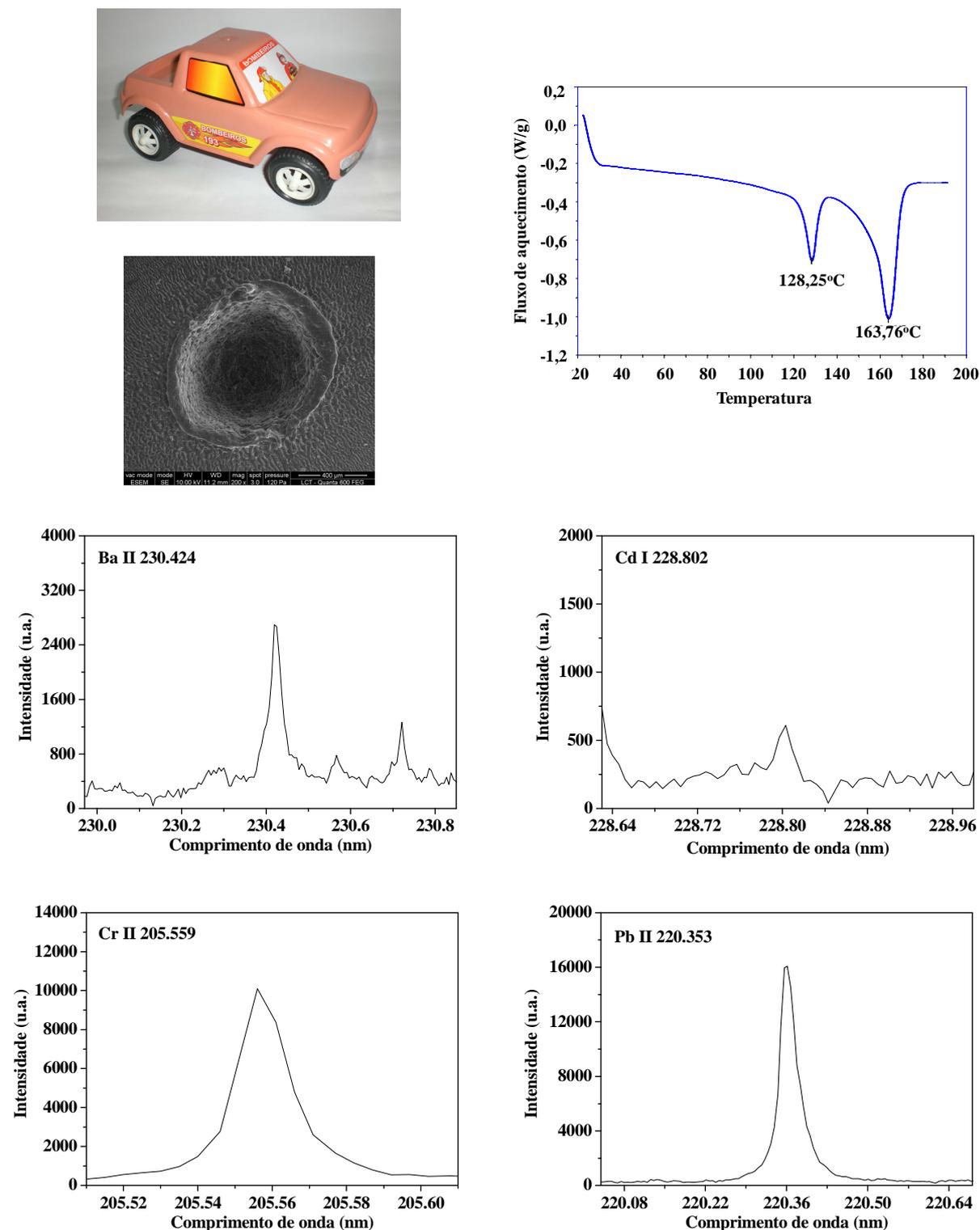


FIGURA 4.7.44 – Imagem da amostra 44, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 μs de atraso e 6,0 μs de integração.

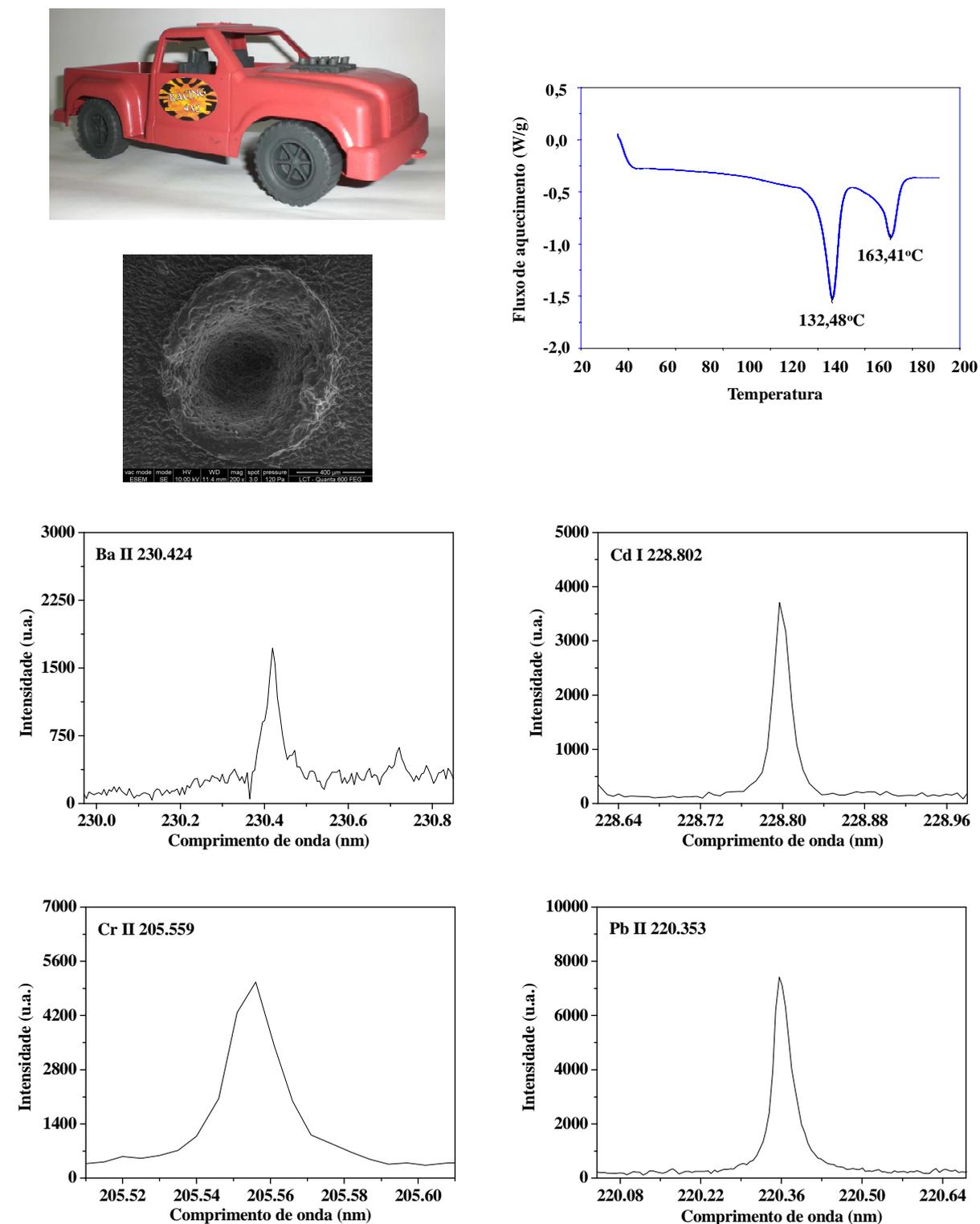


FIGURA 4.7.45 – Imagem da amostra 45, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

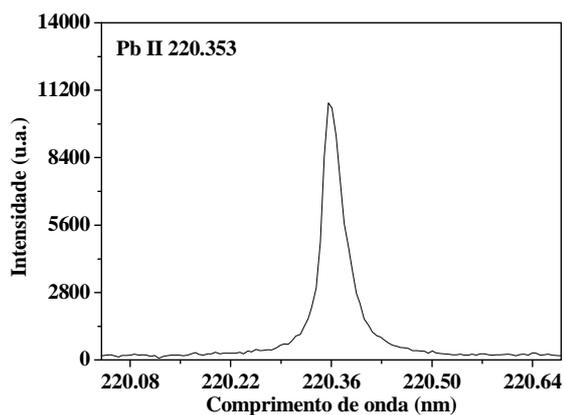
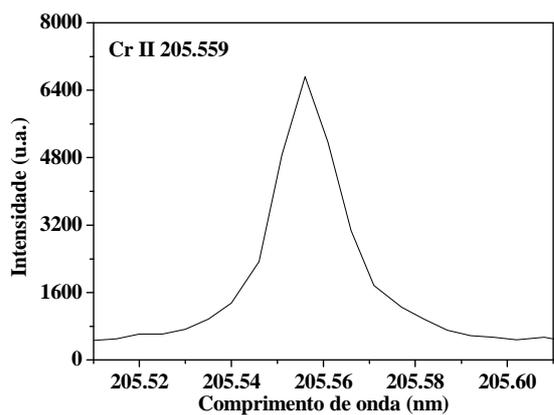
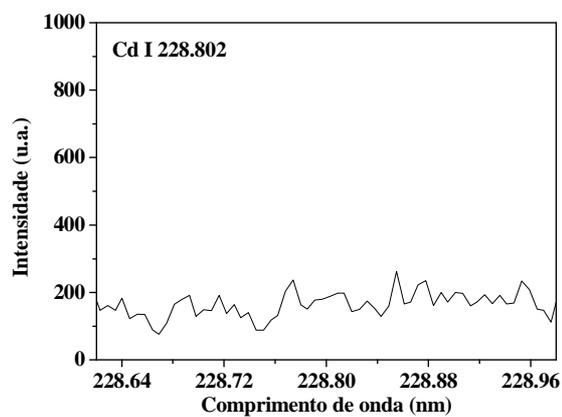
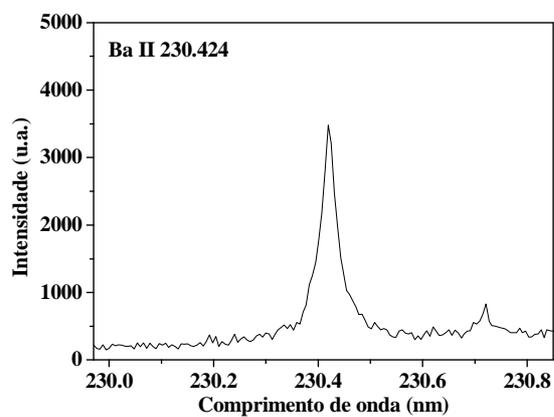
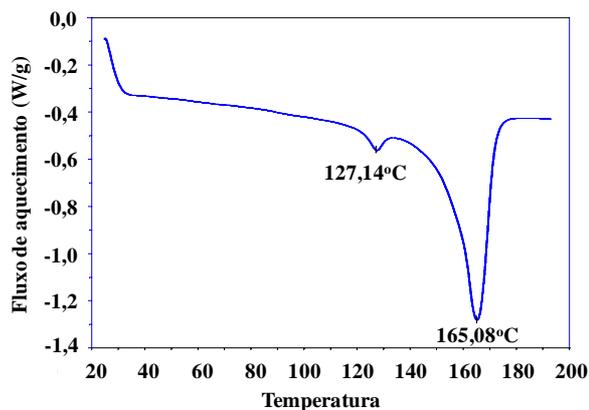
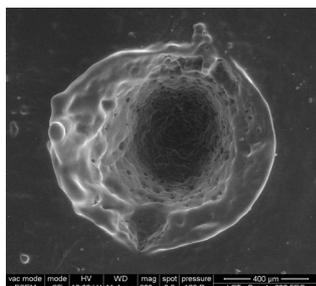


FIGURA 4.7.46 – Imagem da amostra 46, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 µs de atraso e 6,0 µs de integração.

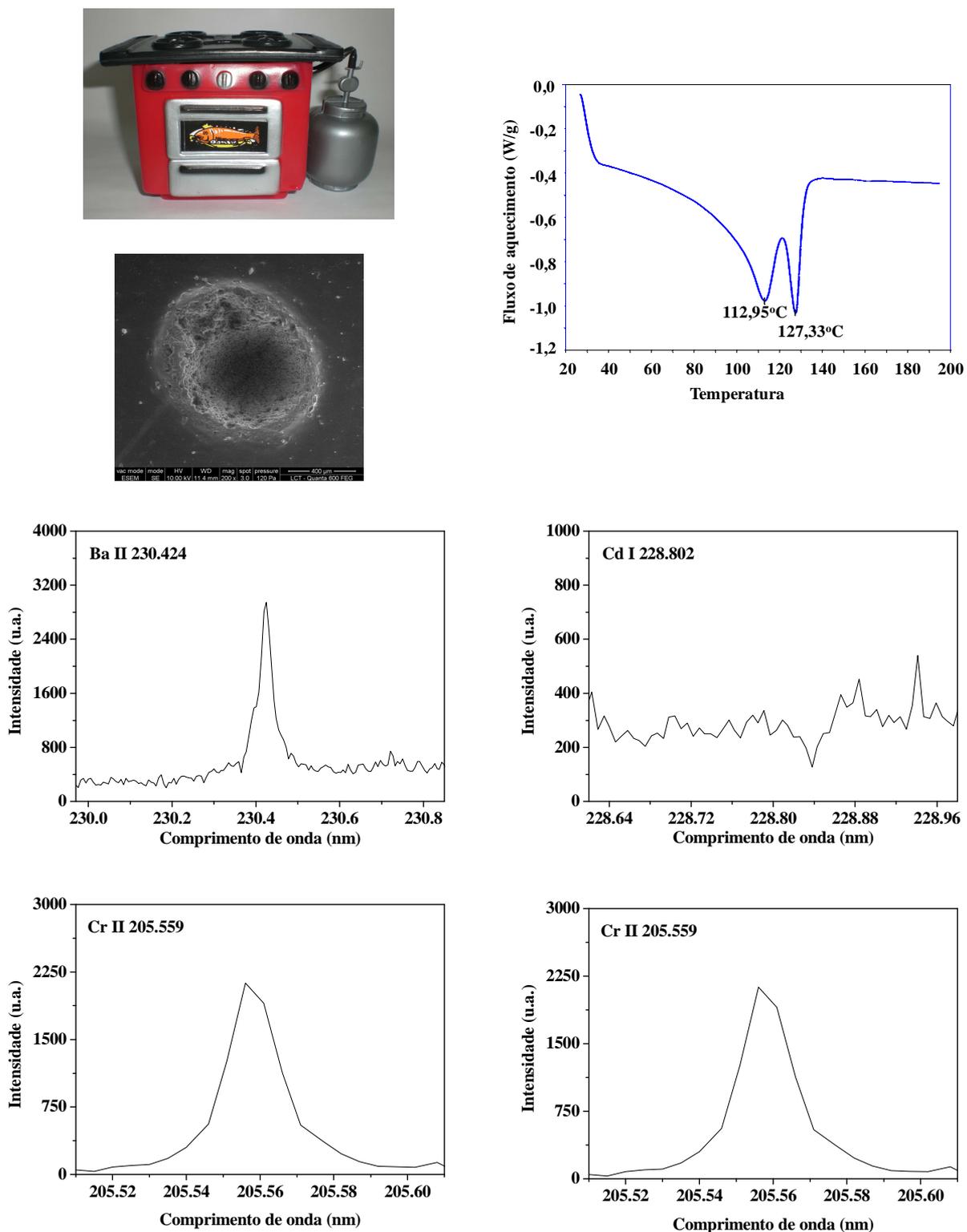


FIGURA 4.7.47 – Imagem da amostra 47, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

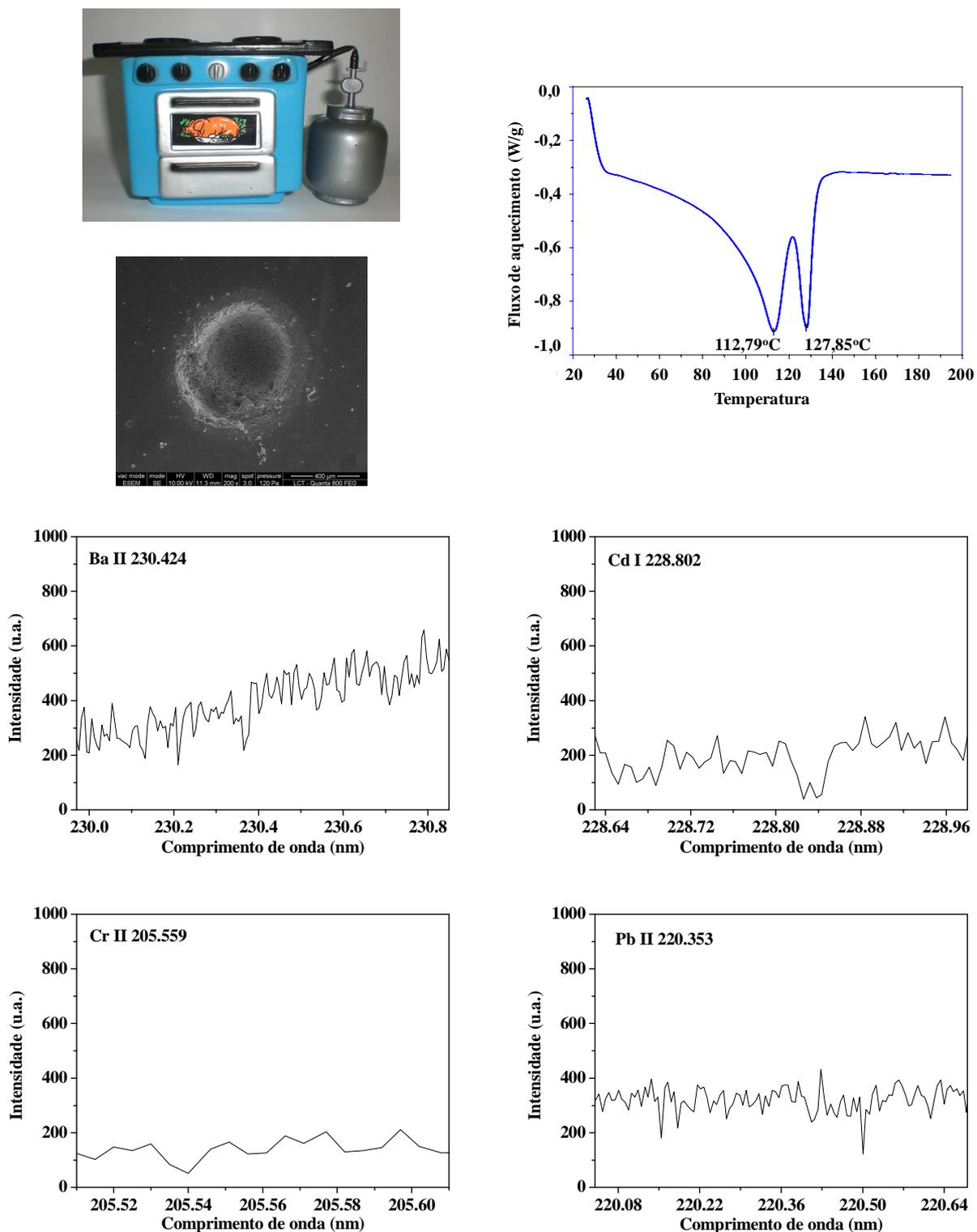


FIGURA 4.7.48 – Imagem da amostra 48, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

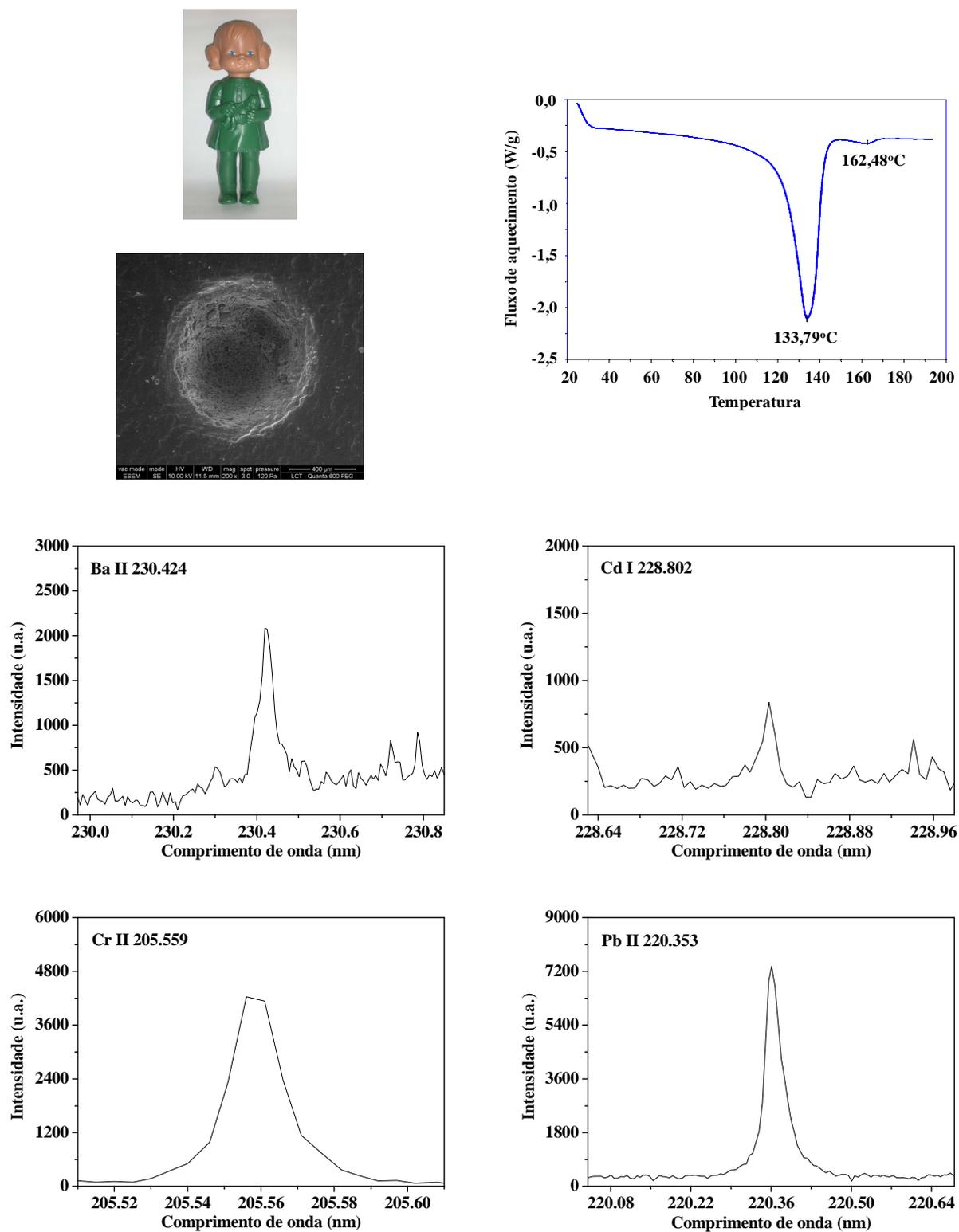


FIGURA 4.7.49 – Imagem da amostra 49, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

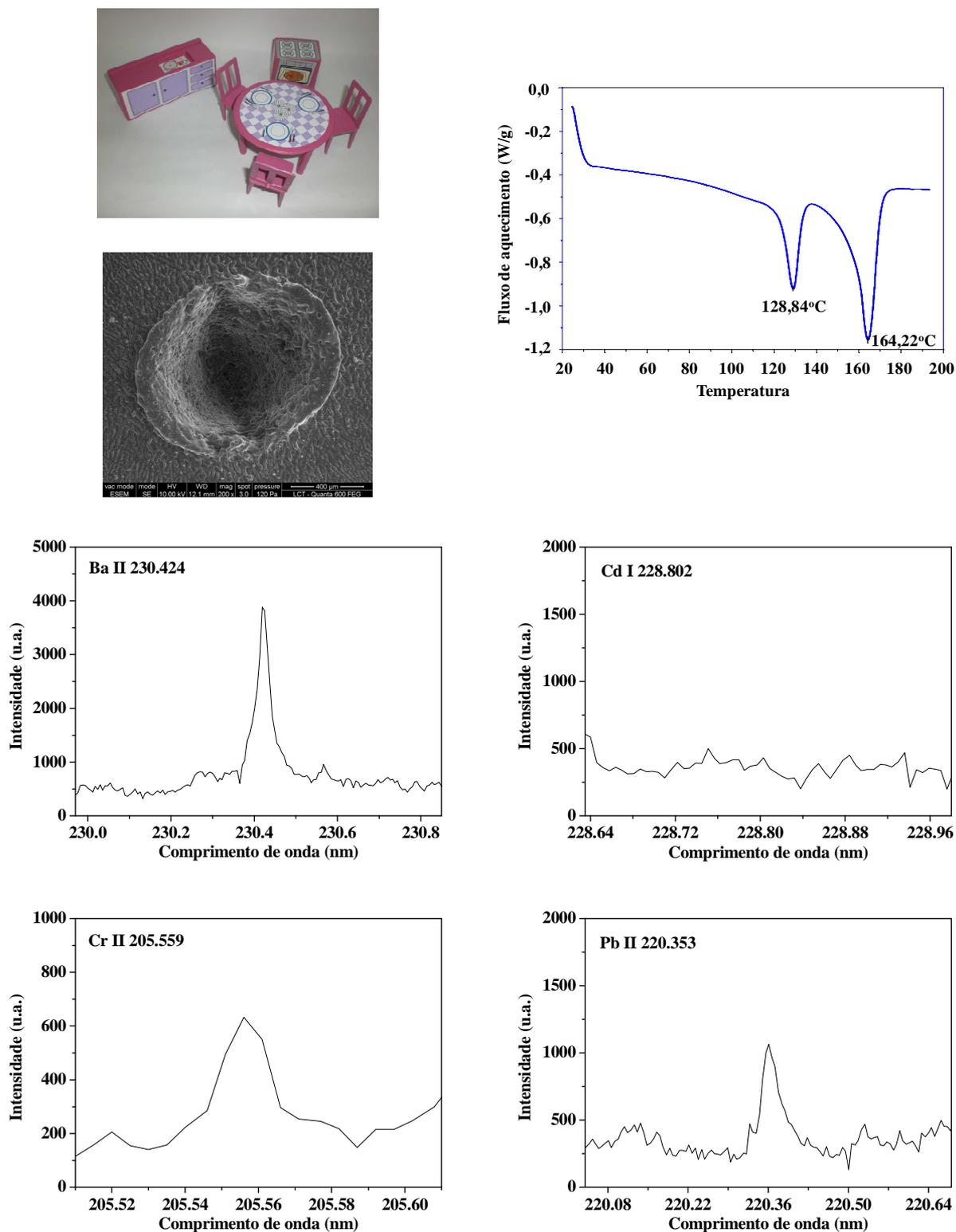


FIGURA 4.7.50 – Imagem da amostra 50, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0 µs de atraso e 6,0 µs de integração.

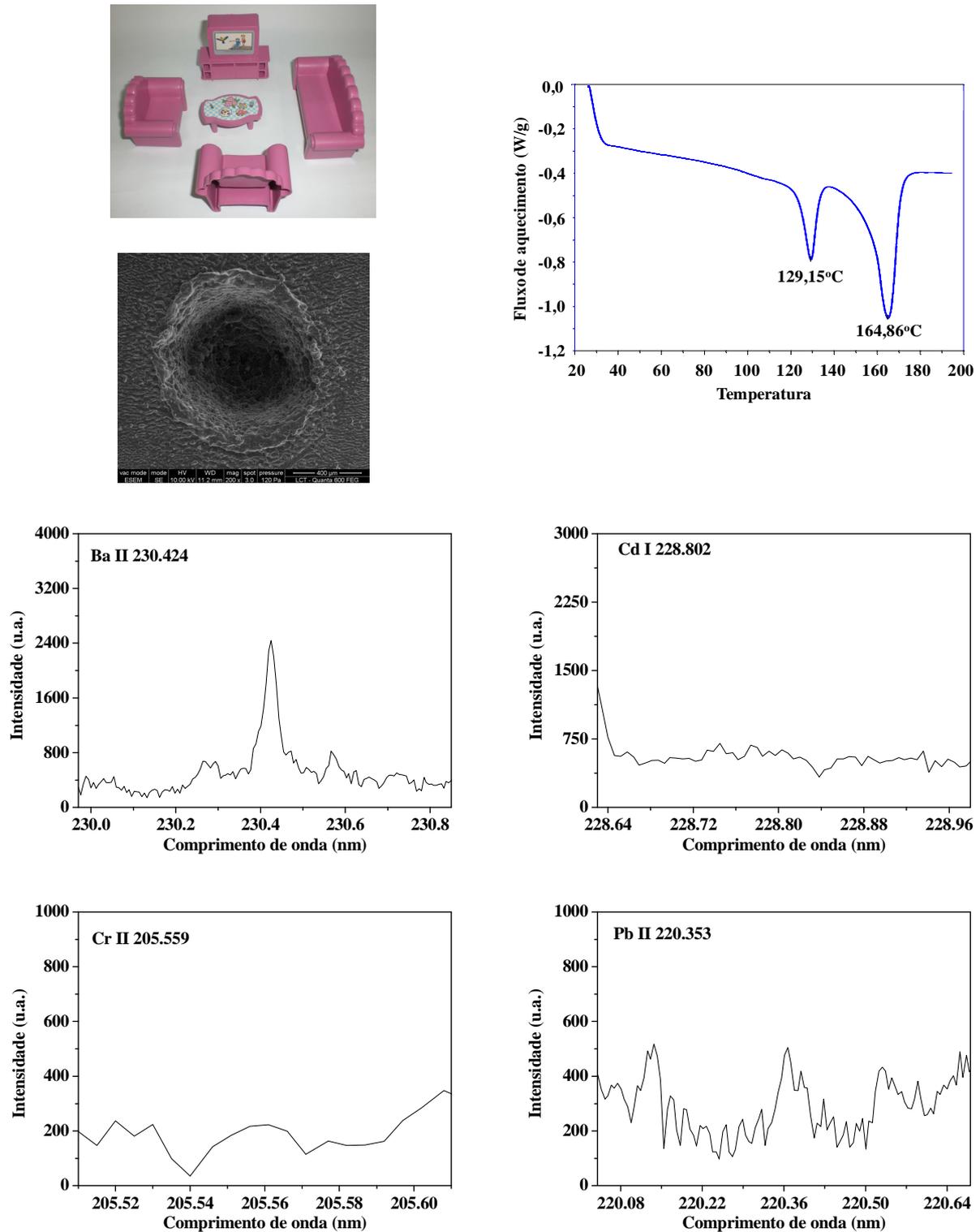


FIGURA 4.7.51 – Imagem da amostra 51, MEV, DSC e fragmentos dos espectros com as linhas de emissão de Ba, Cd, Cr e Pb. Condição: 250 mJ/pulso, 50 pulsos, 2,0  $\mu$ s de atraso e 6,0  $\mu$ s de integração.

A análise dos brinquedos por LIBS revelou a presença de Ba, Cd, Cr e/ou Pb em sua composição. Nos fragmentos dos espectros observa-se que, na maioria dos brinquedos, os elementos de interesse foram encontrados e que Pb foi o elemento com maiores teores. Isso pode ser atribuído ao fato dos brinquedos serem fabricados provavelmente com material reciclado ou de baixo custo e sem nenhum controle.

Para determinação de Ba, Cd, Cr e Pb nas amostras de brinquedos construíram-se curvas analíticas de calibração segundo os procedimentos descritos no item 3.11, e denominados de estratégias de calibração 1 (brinquedos com teores conhecidos) e 2 (placas poliméricas).

As FIGURAS 4.7.52 a 4.7.55 mostram os resultados obtidos com a primeira estratégia de calibração, na qual brinquedos com concentrações conhecidas dos elementos foram empregados. Os resultados para cada elemento foram divididos conforme a composição polimérica de cada brinquedo.

Várias amostras apresentaram resultados não concordantes com os encontrados por ICP OES, mas o número variou dependendo do elemento e sua concentração. A grande dificuldade na análise das amostras deve-se, provavelmente, à ocorrência de impurezas na mistura das matrizes poliméricas e, também, no caso das amostras de PEAD+PP, não ter sido possível a construção de curvas com a mistura dessas matrizes. Neste caso, sabe-se que as matrizes contêm PEAD e PP, mas não se conhecem as proporções.

Analisando-se os resultados para cada elemento, observa-se que para Ba, no caso das amostras compostas de PEAD+PP, os resultados foram razoavelmente concordantes, uma vez que somente as amostras 4 e 50 apresentaram valores mais discrepantes. Para as amostras fabricadas com PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP e PP, resultados concordantes foram encontrados para as amostras 18, 23, 31, 33, 36 e 47.

Para Cd, observou-se que para os brinquedos fabricados com a mistura dos polímeros PEAD+PP, somente as amostras 6, 8, 19 e 45

apresentaram resultados concordantes. Já para os brinquedos fabricados com PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP e PP, as amostras 32 e 36 apresentaram resultados similares.

No caso do Cr, para amostras fabricadas com a mistura de polímeros PEAD+PP, resultados coerentes foram encontrados para a maioria das amostras, com exceção das amostras 1, 2, 5, 7, 9, 14, 35, 40, 41, 43, 44 e 51. Para os brinquedos fabricados com PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP e PP resultados concordantes foram encontrados para as amostras 18, 23, 27, 31 e 47.

Na determinação do Pb, resultados coerentes foram encontrados para as amostras 5, 8, 11, 12, 21, 22, 38, 42, 45, 46 e 49. Para as amostras fabricadas somente com PEAD, PEAD+PEBD e PP, para altas concentrações, a amostra 33 não foi concordante com os resultados do ICP OES.

Embora a comparação dos resultados apresente valores discrepantes em algumas amostras, é possível utilizá-los para avaliar qualitativamente e semi-quantitativamente a presença destes contaminantes nos brinquedos. Essa discrepância evidencia a importância do conhecimento da composição da matriz para determinações quantitativas por LIBS. Cabe observar que o efeito de matriz também é uma das dificuldades para calibração na análise direta de polímeros por fluorescência de raio-X, como pode ser observado na comparação de padrões de poliuretano e poliéster<sup>71</sup> para a determinação de V, Cr, Co, Ni, Ge e Sb, e PE e PVC para determinação de Cr, Br, Cd, Hg e Pb<sup>72</sup>.

Bário

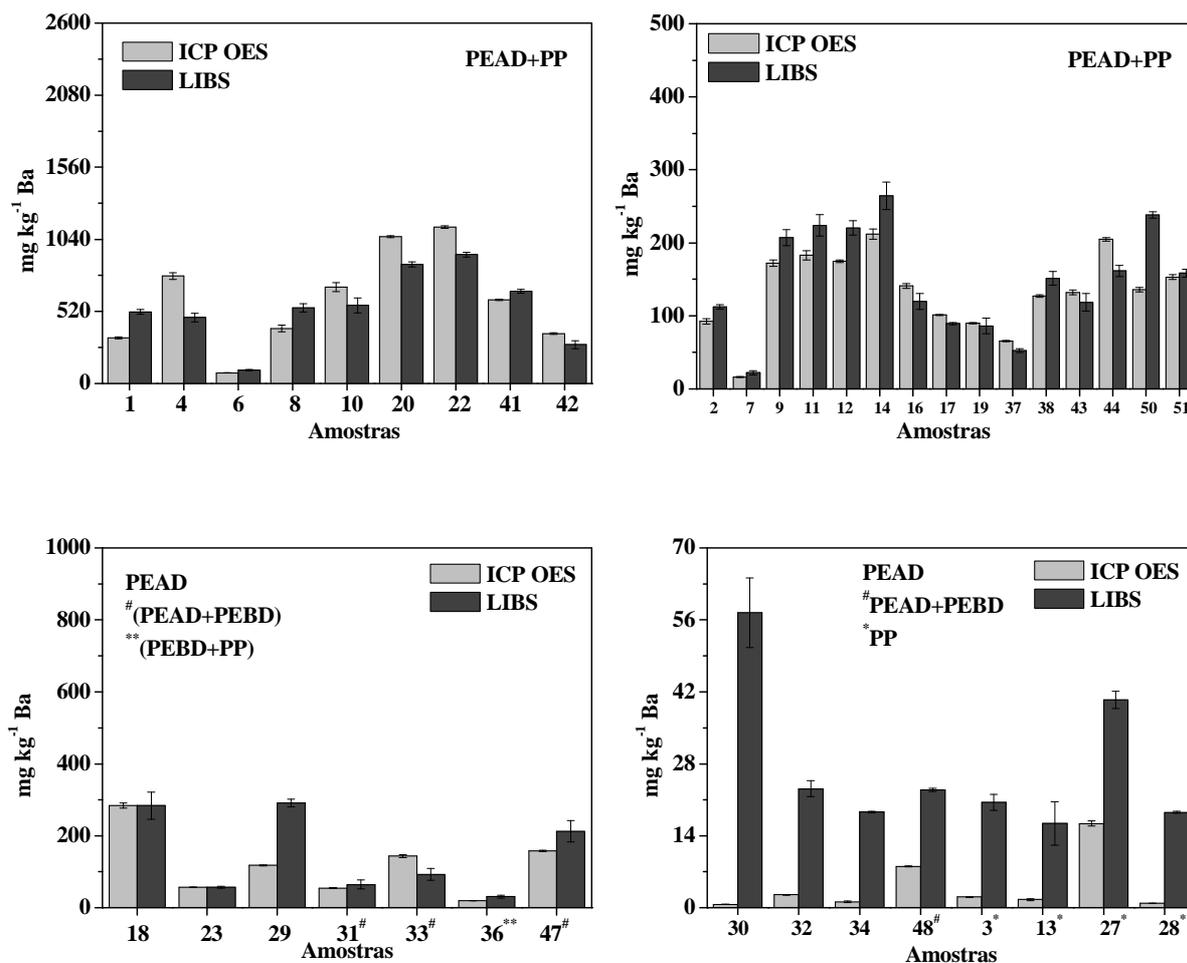


FIGURA 4.7.52 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos.

### Cádmio

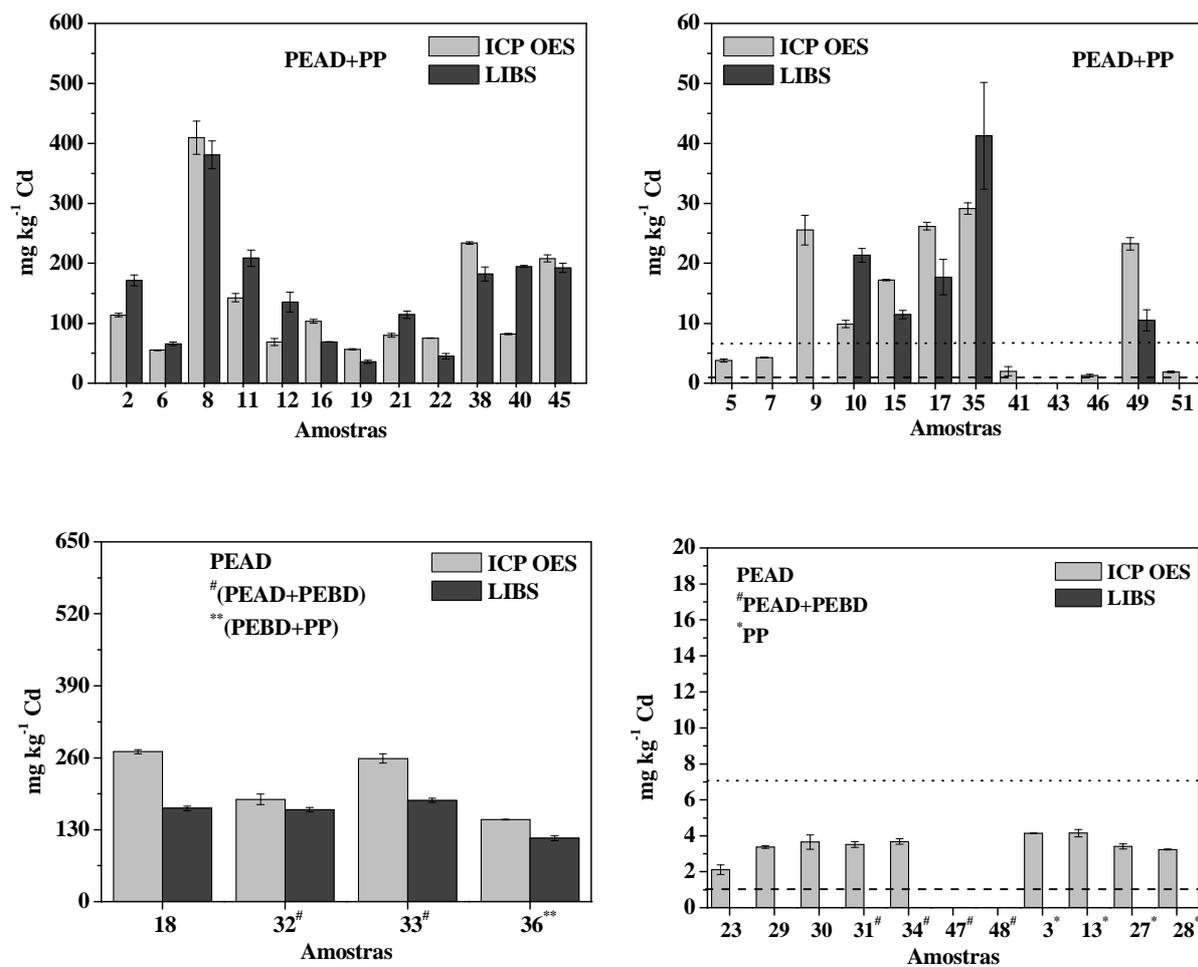


FIGURA 4.7.53 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OES

### Crômio

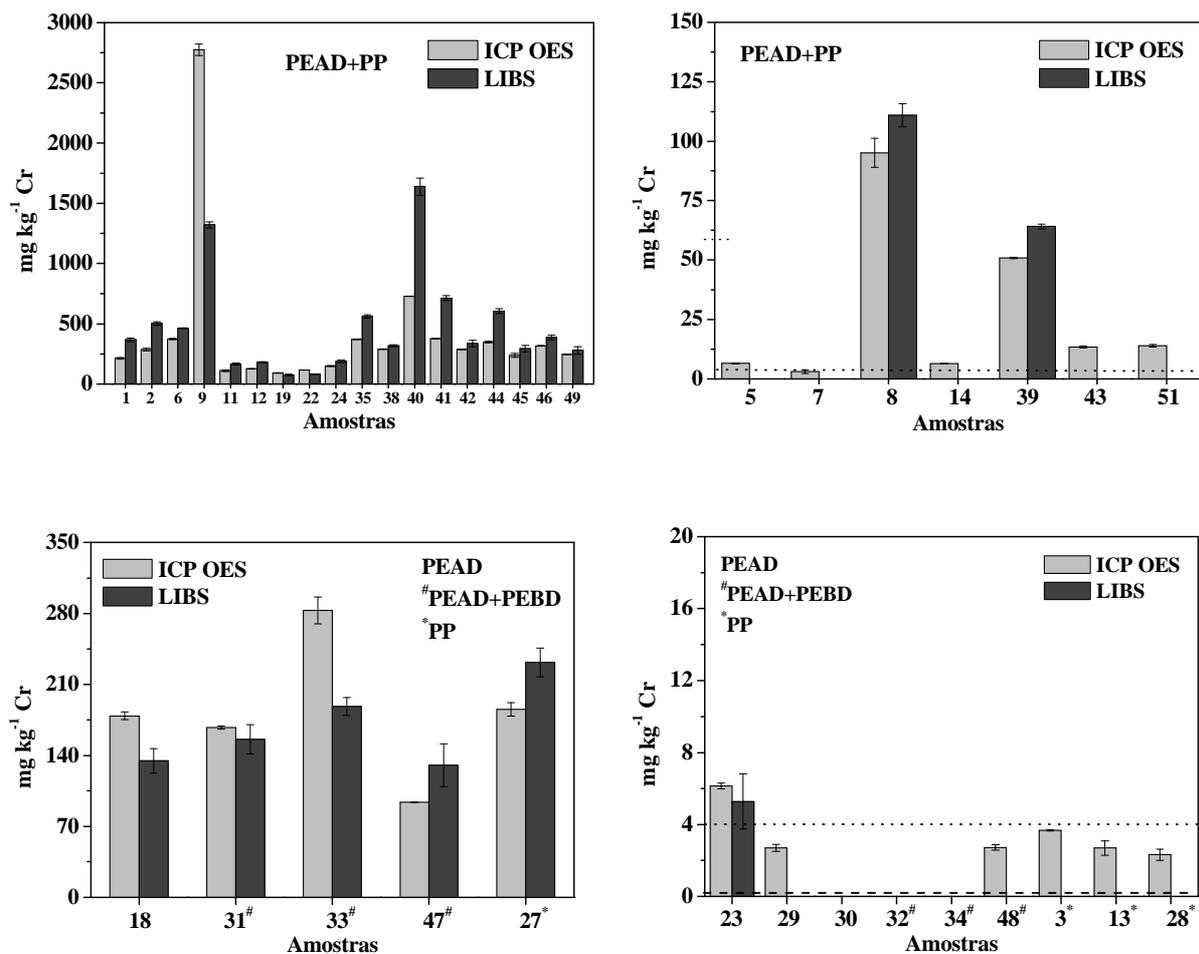


FIGURA 4.7.54 – Comparação das concentrações de Cr obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OES

### Chumbo

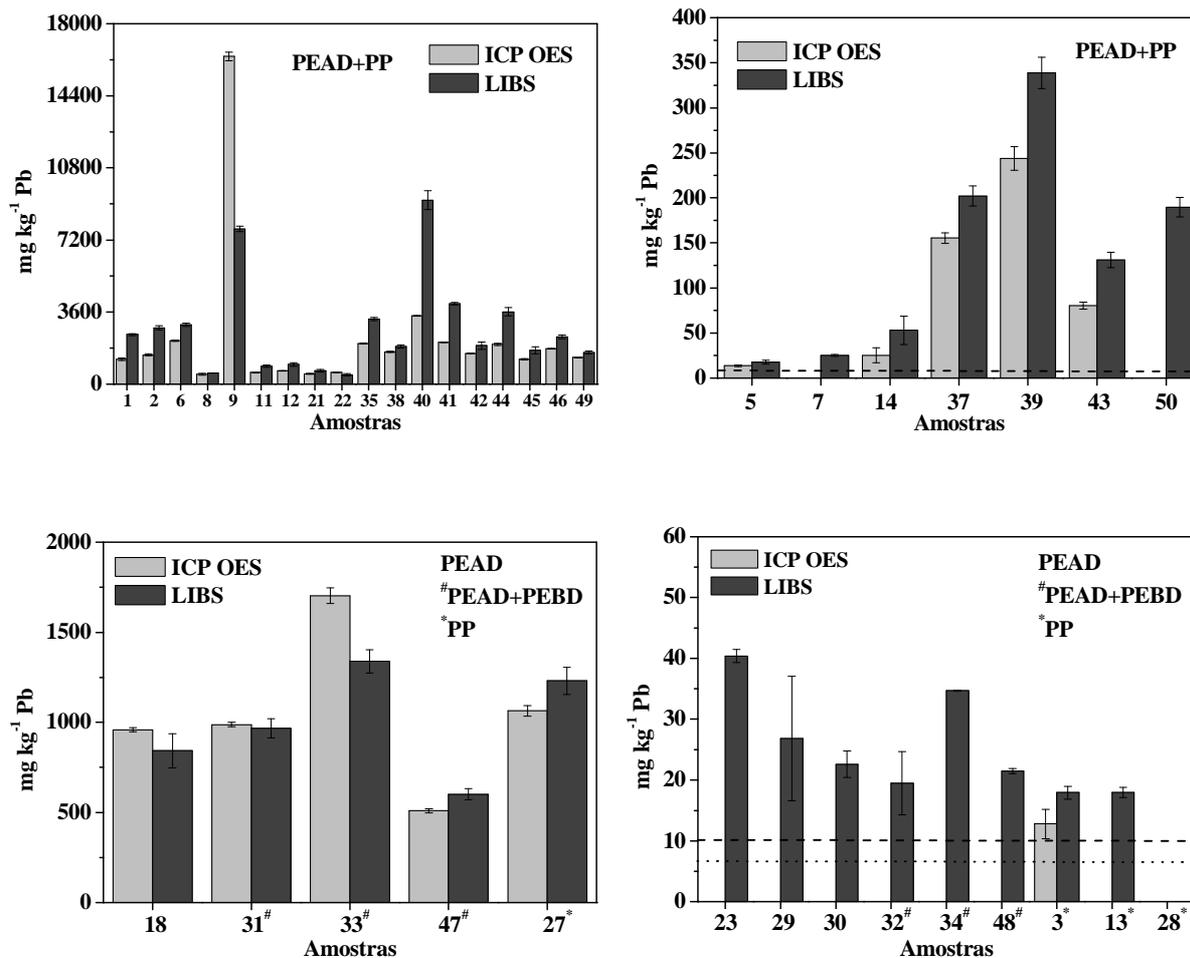


FIGURA 4.7.55 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com brinquedos.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OES

As FIGURAS 4.7.56 a 4.7.63 mostram os resultados obtidos com a segunda estratégia de calibração. Cabe ressaltar que as curvas da segunda estratégia foram construídas a partir de placas de PEAD e PP puros, devendo-se observar que a maioria das amostras foram fabricadas com a mistura desses dois polímeros. Além disso, a diferença nos resultados dos brinquedos fabricados com somente um polímero pode ser atribuída ao fato de os brinquedos serem de baixo custo e, possivelmente, de material reciclado. Isso implica que outras substâncias não identificadas por DSC possam estar presentes, afetando a interação laser-amostra.

Utilizando-se as curvas de PEAD para determinação dos analitos, observa-se que os resultados obtidos para Ba nos brinquedos fabricados com a mistura dos polímeros, somente as amostras 4, 6, 10, 15, 16, 17, 19, 39, 42, 43, 44 e 45 apresentaram resultados concordantes. Para as amostras fabricadas com PEAD e PEAD+PEBD, para altas concentrações, resultados concordantes foram encontrados para as amostras 23, 31 e 33. Para Cd, analisando-se amostras fabricadas com a mistura dos polímeros PEAD+PP, os brinquedos de número 12, 20 e 45 apresentaram resultados coerentes. Para Cr, as amostras 9, 16, 17, 21, 40, 41 e 50, não apresentaram concordância nos resultados entre LIBS e ICP OES. Já para as amostras de PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP, resultados concordantes foram encontrados para os brinquedos 31, 36 e 47. Para Pb, nas amostras fabricadas com PEAD+PP, resultados coerentes foram encontrados, com exceção das amostras 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 16, 17, 19, 24, 43, 50 e 51. Utilizando-se as curvas construídas a partir de PP, no caso de Ba, somente as amostras 1, 8, 10, 14, 20, 22, 24, 35, 40, 41 e 50 apresentaram resultados concordantes. Para Cd, somente as amostras 2, 11, 12 e 21 apresentaram resultados concordantes com ICP OES. Para Cr, para amostras fabricadas com a mistura de polímeros e, considerando-se as amostras com concentrações altas, resultados discrepantes foram encontrados para as amostras 7, 8, 9, 10, 11, 19, 22, 24, 40 e 41. Para as quatro amostras de PP, somente a de número 27

apresentou resultado concordante. Para Pb somente as amostras 1, 2, 35, 40, 41 e 44 apresentaram resultados coerentes aos encontrados por ICP OES.

Considerando-se todos os resultados encontrados, observa-se para o Ba que para as amostras fabricadas com a mistura de PEAD+PP, os brinquedos de número 1, 4, 8, 10, 20, 22, 41 e 51 apresentam comportamentos similares, utilizando-se as curvas de calibração construídas com brinquedos ou com as placas de PP. Comparando-se os resultados concordantes obtidos com as curvas de PEAD e PP e, analisando os resultados de DSC, pode-se observar que as amostras 6, 15, 16, 17, 19, 39 e 45 indicaram que, provavelmente, possuem proporções maiores de PEAD em sua composição quando utilizou-se a curva de PEAD enquanto que, quando se utilizou a curva de PP as amostras que provavelmente apresentaram a maior proporção de PP na sua composição foram a 1, 10, 20, 35, 40, 41 e 50. Também se observa no caso das amostras compostas da mistura de polímeros e que possuem concentrações mais baixas, maior coerência nos resultados quando se utilizou a curva construída com brinquedos. Isto se deve, provavelmente, ao fato da curva construída com brinquedos possuir somente amostras com mistura de PEAD e PP. Para as amostras fabricadas com PEAD, resultados coerentes foram obtidos para a 18 e 23 quando se utilizou a curva construída com brinquedos. Utilizando-se a curva só de PEAD, resultado concordante foi encontrado para a amostra 23. Esperava-se que melhores resultados fossem obtidos com a curva de PEAD, mas isso não ocorreu.

Para Cd, as amostras 6, 8, 19 e 45 apresentaram resultados coerentes quando se utilizou a curva construída com brinquedos. Este fato evidencia que essas amostras foram fabricadas com a mistura dos polímeros. Para as amostras confeccionadas com PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP, resultados mais coerentes foram observados quando se utilizou a curva construída com brinquedos. Comparando-se as concentrações das amostras obtidas com as curvas de PEAD e PP puros, observa-se que a amostra de número 12 apresentou coerência no resultado utilizando as duas curvas. Com a

curva de PEAD, os resultados das concentrações dos analitos foram concordantes para as amostras 12, 20 e 45. As amostras 2, 11, 12 e 21 apresentaram melhor concordância fazendo-se uso da curva com as placas de PP.

Para Cr, observam-se maiores discrepâncias nas concentrações obtidas para as amostras 9 e 40, quando calculadas com as curvas de brinquedos, de PEAD e de PP. No caso das amostras com altas concentrações e confeccionadas com PEAD+PP, a maioria das amostras apresentaram resultados concordantes, independentemente da curva utilizada. Para amostras fabricadas com PEAD, PEAD+PEBD, PEBD+PP e PP, resultado concordante foi obtido para a amostra 31. A amostra 27, de PP, apresentou melhor resultado utilizando-se a curva deste mesmo polímero.

Para Pb, observa-se que concentrações mais altas foram obtidas para a maioria das amostras com a curva construída com brinquedos, utilizando-se LIBS. Este comportamento se inverteu quando essas concentrações foram calculadas com as curvas de PEAD ou PP. A amostra 40 apresentou resultado discrepante quando se utilizou a curva construída com brinquedos, mas apresentou resultado concordante entre LIBS e ICP OES com as curvas de PEAD o PP. Para as amostras confeccionadas com PEAD, PEAD+PEBD, e PP, a curva construída com brinquedos forneceu resultados mais coerentes.

De modo geral, observou-se maior concordância nos resultados das amostras com concentrações mais elevadas. Isso reforça a hipótese de que seria possível a classificação dos brinquedos de acordo com o risco de toxicidade.

**Bário**

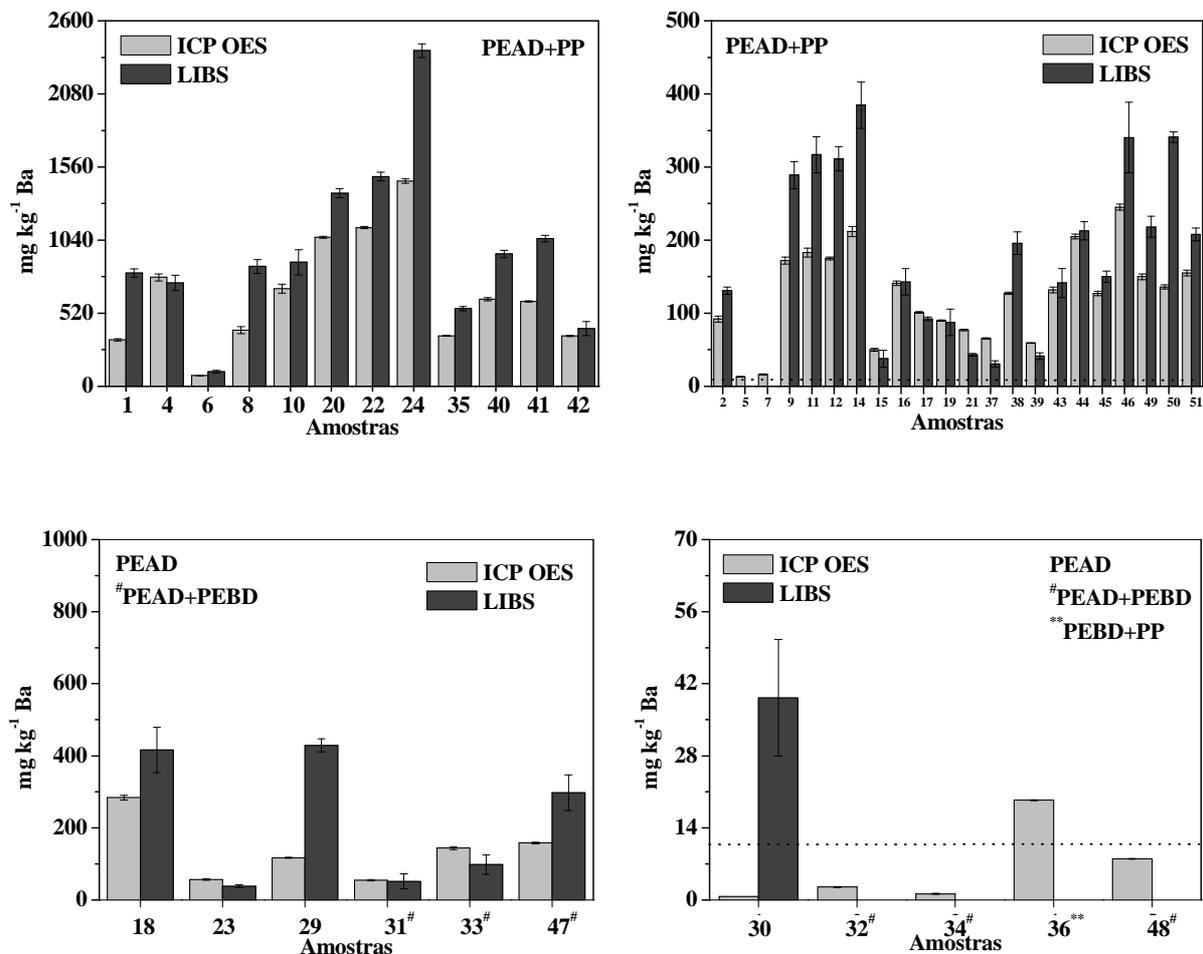


FIGURA 4.7.56 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD.

..... LOD LIBS

### Cádmio

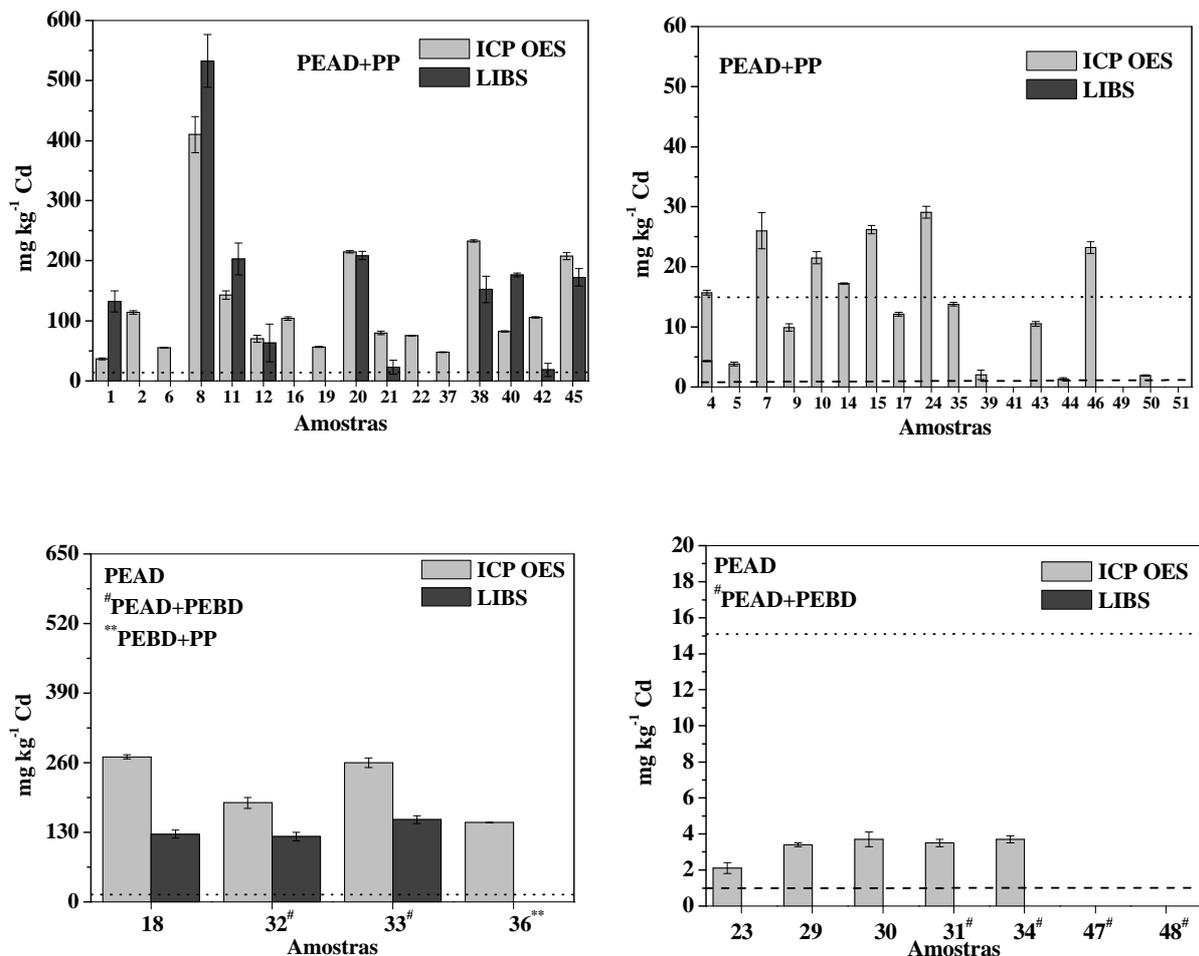


FIGURA 4.7.57 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OES

**Crômio**

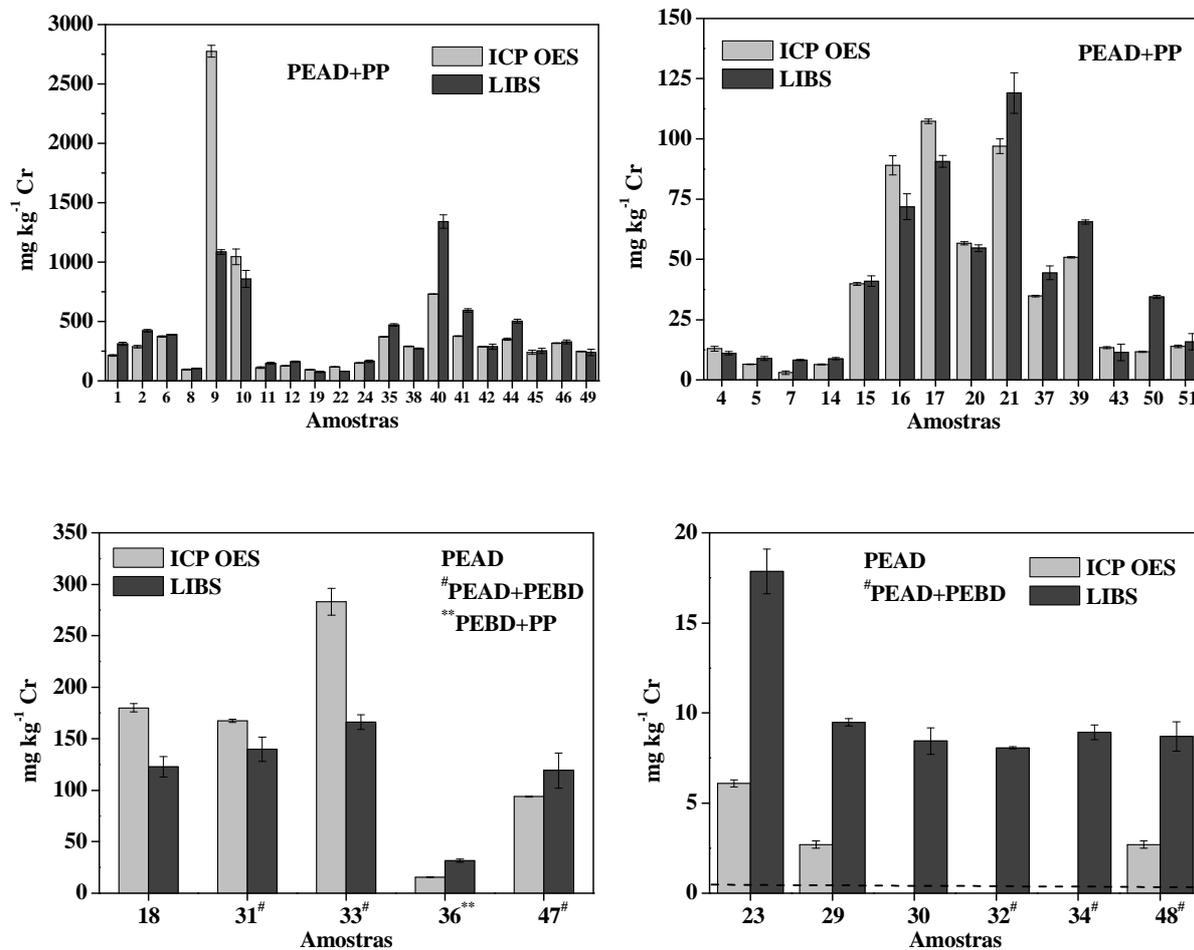


FIGURA 4.7.58 – Comparação das concentrações de Cr obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD.

---- LOD ICP OES

### Chumbo

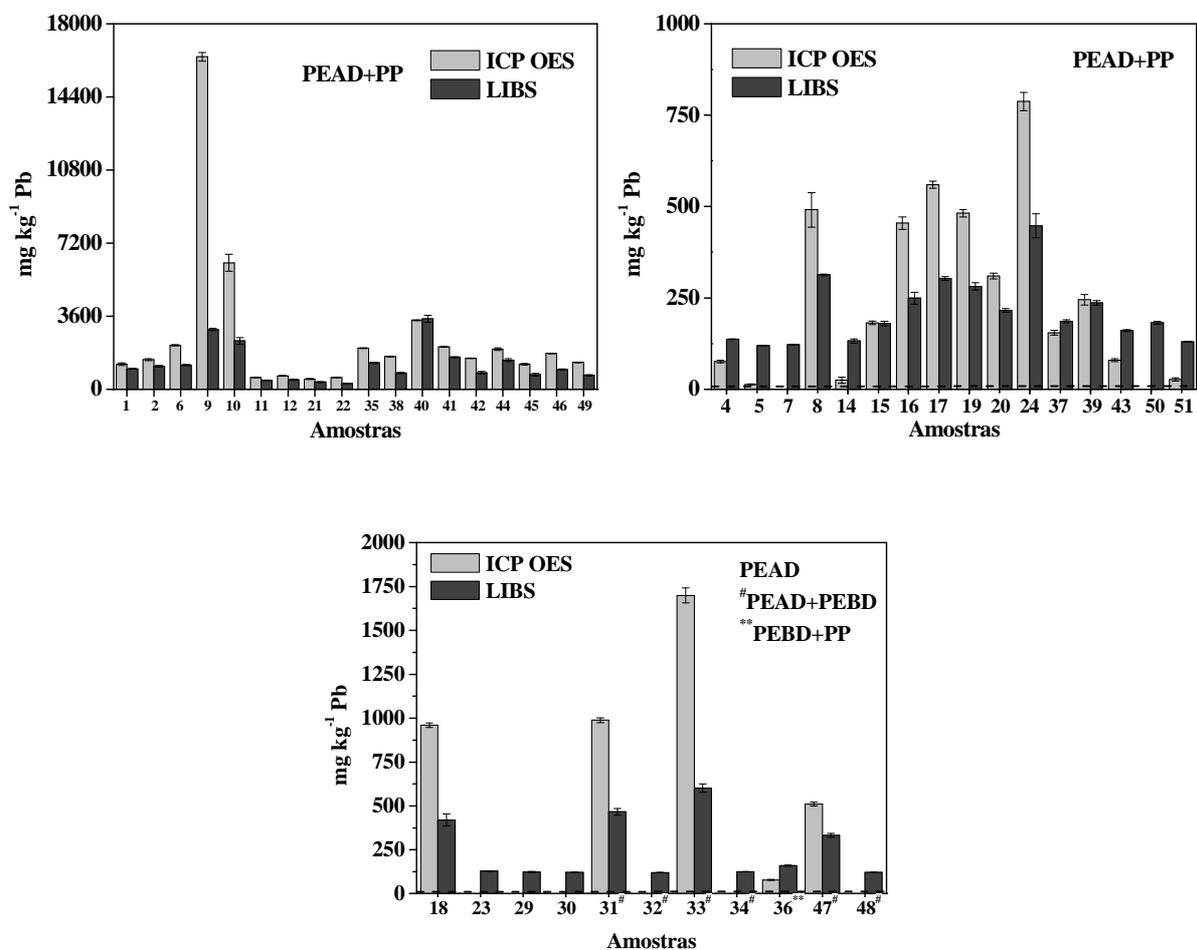


FIGURA 4.7.59 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PEAD.

---- LOD ICP OES

**Bário**

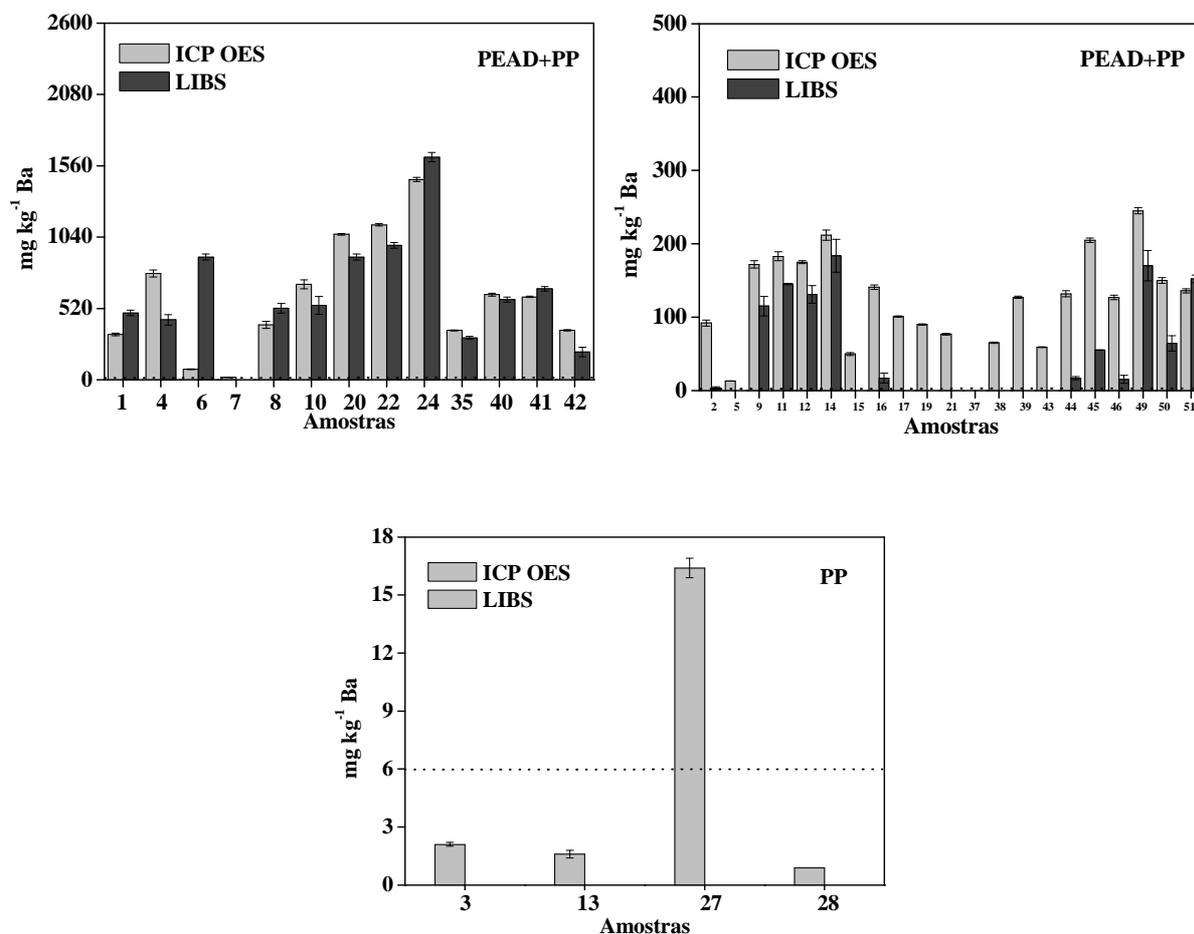


FIGURA 4.7.60 – Comparação das concentrações de Ba obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP.

..... LOD LIBS

### Cádmio

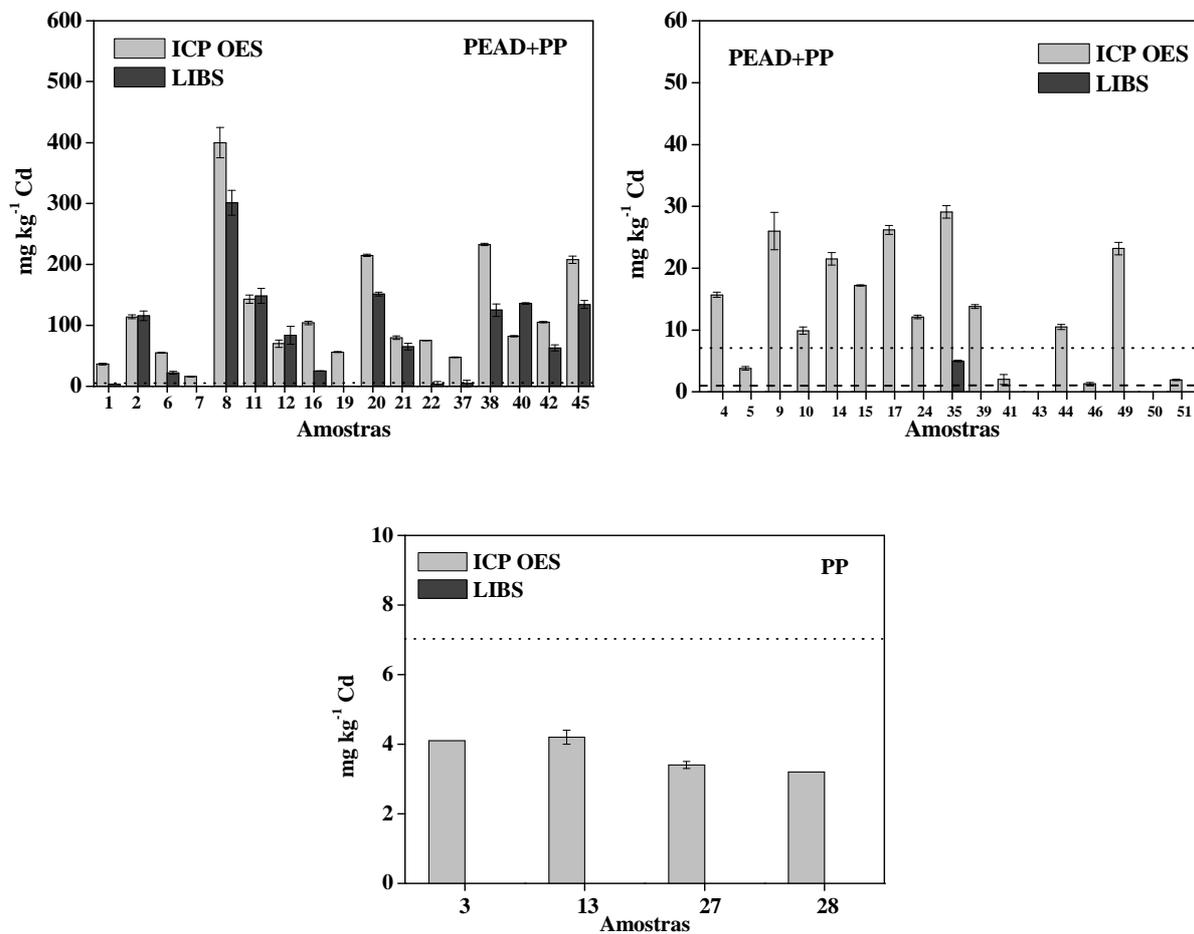


FIGURA 4.7.61 – Comparação das concentrações de Cd obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OE

## Chumbo

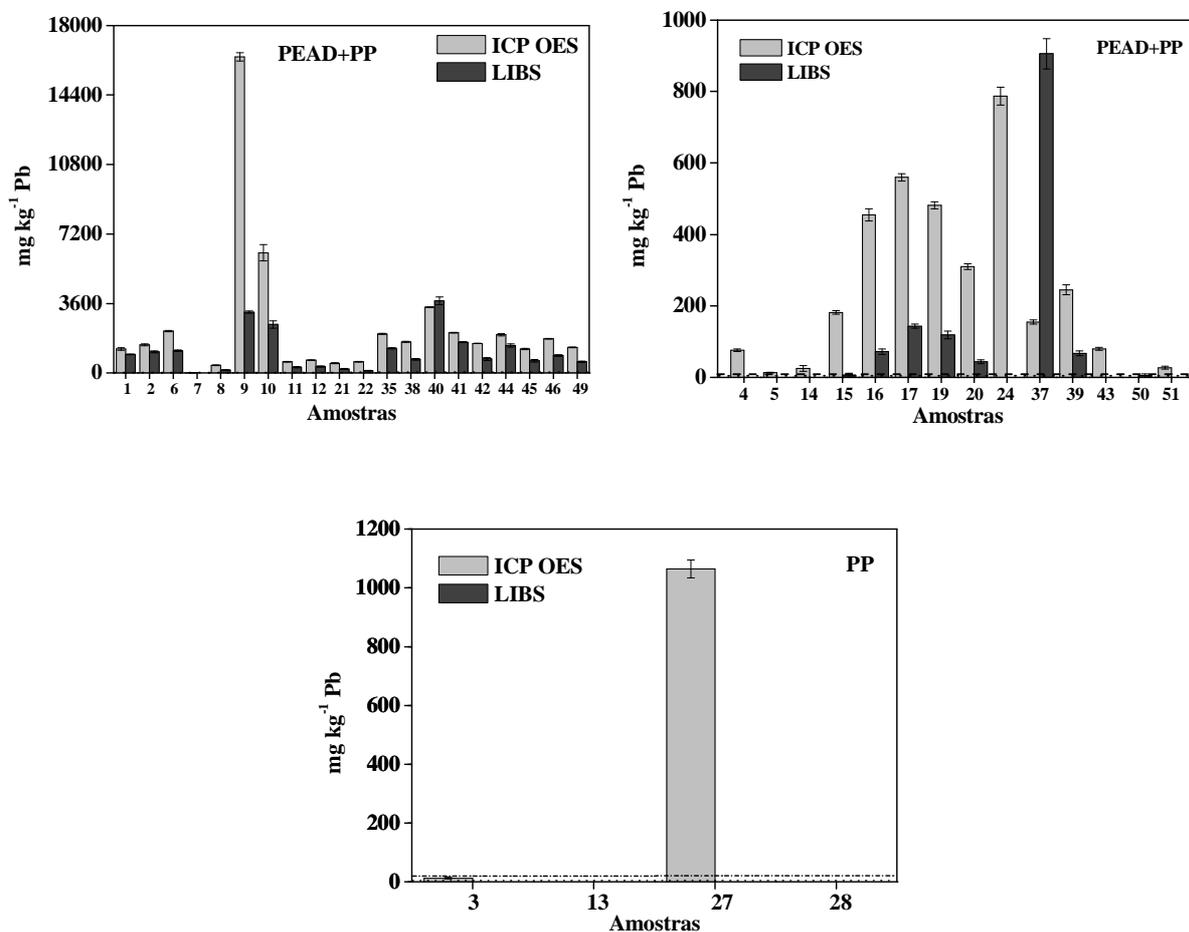


FIGURA 4.7.63 – Comparação das concentrações de Pb obtidas por ICP OES nos digeridos e por LIBS. Resultados de LIBS empregando curva de calibração construída com as placas de PP.

..... LOD LIBS

---- LOD ICP OES

Independentemente dos resultados obtidos por ICP OES, também foi feito o teste de migração dos elementos para todas as amostras. Os valores

encontrados foram, então, comparados com os valores estabelecidos na Norma Técnica NM 300-3:2002<sup>15</sup> e EN 71-3:2002<sup>73</sup>. Essas normas versam sobre a Segurança de Brinquedos (Parte 3: Migração de certos elementos), indicando que a migração de elementos em materiais de brinquedos não poderá exceder os valores apresentados na TABELA 1.4.1. Deve-se ressaltar que os elementos mencionados nesta norma poderiam estar presentes em concentrações maiores nas amostras, ao se considerar os teores totais na composição destes materiais. Para os brinquedos avaliados isso não ocorreu, como pode ser observado na TABELA 4.7.2. Esse fato ocorreria porque os limites apresentados na TABELA 1.4.1 representam apenas a quantidade extraída dos elementos sob condições que simulam a permanência do material em contato com os ácidos gástricos por um período de tempo após a ingestão. Portanto, estes materiais podem representar um risco considerável aos seres vivos se não forem estabelecidas normas relacionadas não só com a migração destes e de outros elementos, mas com as suas composições totais nos materiais utilizados nos processos de fabricação dos brinquedos.

Observa-se (TABELA 4.7.2) que, para Ba e Cd os valores determinados não excederam os limites estipulados pela norma, apesar de os teores totais de Cd serem relativamente altos, indicando baixa lixiviação deste elemento nos brinquedos analisados. Para Cr, somente a amostra 9 (Pecinha amarela) excedeu o valor recomendado. Para Pb, os valores das amostras 9, 10, 40 e 41 (Pecinha amarela, Pecinha vermelha, Carro 8 e Carro 9, respectivamente) ficaram acima dos valores recomendados. Apesar de Cd, Cr e Pb serem encontrados em algumas amostras com valores totais relativamente altos, poucas amostras excederam os valores da norma nos testes de lixiviação. Neste caso, a análise direta por LIBS pode ser utilizada para selecionar os brinquedos que seriam enviados para o teste de lixiviação, evitando-se assim, testes desnecessários.

TABELA 4.7.2 - Concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb nos lixiviados de brinquedos obtidas por ICP OES.

Amostra	Ba (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )
Carro 1	8,44 ± 0,13	<0,25	<1,0	31 ± 4
Carro 2	5,6 ± 0,3	1,6 ± 0,4	<1,0	39 ± 2
Ônibus verde	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Submarino (parte verde)	110 ± 6	<0,25,0	<1,0	<5,0
Submarino (parte amarela)	<0,4	<0,25,0	<1,0	<5,0
Carro 3	1,44 ± 0,09	<0,25,0	<1,0	31 ± 5
Carroceria amarela	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Carroceria vermelha	4,2 ± 0,4	2,8 ± 0,2	<1,0	<5,0
Pecinha amarela	20,2 ± 0,4	<0,25,0	<b>141,8 ± 0,8</b>	<b>765 ± 5</b>
Pecinha vermelha	63,7 ± 1,1	<0,25	51,7 ± 1,2	<b>383 ± 13</b>
Carro 4	12,1 ± 0,2	3,1 ± 0,2	<1,0	25 ± 3
Carro 5	1,9 ± 0,3	<0,25	<1,0	26 ± 2
Ônibus amarelo	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Ônibus vermelho	24,5 ± 0,6	<0,25	<1,0	<5,0
Bolicho azul	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Bolicho azul escuro	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Bolicho verde	3,1 ± 0,3	<0,25	<1,0	<5,0
Bolicho vermelho	3,5 ± 0,2	<0,25	<1,0	<5,0
Carro 6	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Jogo chá vermelho	54,4 ± 0,5	4,9 ± 0,3	<1,0	<5,0
Jogo chá amarelo	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Porquinho	37,8 ± 0,7	<0,25	<1,0	<5,0
Bolinha azul	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Ônibus vermelho 2	29,7 ± 1,5	<0,25	<1,0	13 ± 2
Pecinha vermelha (1 bola)	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Pecinha amarela (1 bola)	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Pecinha vermelha (4 bolas)	<0,4	<0,25	<1,0	24 ± 2
Pecinha amarela (4 bolas)	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Pecinha vermelha (sem bola)	15,4 ± 0,5	<0,25	<1,0	<5,0
Pecinha amarela (sem bola)	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Encaixe vermelho	11,6 ± 0,5	<0,25	<1,0	41,9 ± 1,6
Encaixe laranja	<0,4	3,0 ± 0,2	<1,0	<5,0
Encaixe amarelo	35,7 ± 0,5	5,6 ± 0,3	<1,0	35 ± 2
Encaixe azul	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Carro resgate bombeiros	21,7 ± 0,6	<0,25	9,7 ± 1,1	85 ± 1
Carro 7	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Expresso 1 (carroceria azul)	3,43 ± 0,07	<0,25	<1,0	<5,0
Telefone(parte vermelha)	1,8 ± 0,3	<0,25	<1,0	16,2 ± 4,0
Tambor	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Carro 8	71,7 ± 2,2	1,04 ± 0,2	32,1 ± 1,4	<b>194,5 ± 3,0</b>
Carro 9	70,1 ± 1,15	<0,25	15,3 ± 0,9	<b>153,95 ± 10,4</b>
Basculante	19,3 ± 0,3	<0,25	3,4 ± 0,2	54,4 ± 5,6
Off Road	18,7 ± 0,24	<0,25	<1,0	<5,0
Carro bombeiros salmão	14,2 ± 0,9	<0,25	3,6 ± 0,3	46,9 ± 5,0
Pick Up	8,3 ± 0,4	1,6 ± 0,4	<1,0	35,5 ± 2,15
Expresso 2(carroceria vermelha)	7,8 ± 0,5	<0,25	<1,0	51,6 ± 5,9
Fogão vermelho	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Fogão azul	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Boneca verde	<0,4	<0,25	<1,0	<5,0
Jogo de cozinha	7,03 ± 0,15	<0,25	<1,0	<5,0
Jogo de sala	7,0 ± 3,1	<0,25	<1,0	<5,0

Outro aspecto importante relaciona-se com a entrada indiscriminada desses brinquedos no país. Como ainda não existe uma legislação específica que limite a entrada de brinquedos com altos teores de elementos potencialmente tóxicos, torna-se importante uma avaliação, visando à possibilidade de contaminação ambiental causada pelo descarte desses brinquedos. O descarte inadequado de brinquedos em lixo doméstico e/ou em aterros sanitários pode causar a contaminação de solos e lençóis freáticos, uma vez que esses elementos podem sofrer processos de lixiviação ou mudanças nas estruturas dos polímeros que aumentem a solubilidade dos contaminantes. Além disso, muitas vezes os resíduos domésticos são incinerados e, havendo brinquedos com altos teores de elementos tóxicos, há riscos de contaminação da atmosfera por volatilização dos contaminantes.

#### **4.8 - Classificação de brinquedos**

Para obter os modelos de classificação, 51 amostras de brinquedos foram selecionadas. As amostras foram analisadas por LIBS e ICP OES. A análise por ICP OES foi feita para se determinar as concentrações totais de Cd, Cr e Pb. A estratégia adotada para avaliar os modelos de classificação, que visam diferenciar as amostras com níveis de concentração maiores ou menores que os recomendados pela ABNT NBR NM 300-3<sup>15</sup> e EN 71-3:2002<sup>73</sup>, baseou-se no pressuposto de que as amostras com alta concentração devem ser consideradas potencialmente tóxicas e classificadas como classe 2. Por outro lado, amostras com teores de Cd, Cr e Pb abaixo dos valores estabelecidos pela norma foram classificadas como classe 1. A TABELA 3.12.1 mostra a concentração dos elementos potencialmente tóxicos após a determinação por ICP OES para cada brinquedo, bem como as classes adotadas. A primeira amostra (CV – carro 1) por exemplo, apresentou concentrações totais de Cr de

214 mg kg<sup>-1</sup> e Pb de 1245 mg kg<sup>-1</sup>, indicando valores acima dos recomendados pela Norma ABNT NBR NM 300-3 e EN 71-3:2002 (60 e 90 mg kg<sup>-1</sup> para Cr e Pb, respectivamente). Neste caso, esta amostra quando submetida ao teste de lixiviação pode apresentar alta concentração de Cr e Pb. Por outro lado, esta mesma amostra apresentou teor total de 36,7 mg kg<sup>-1</sup> Cd, indicando valor abaixo do estipulado pela norma (75 mg kg<sup>-1</sup>), não apresentando risco.

Para a classificação dos brinquedos com modelos quimiométricos, utilizou-se o procedimento descrito no item 3.12, selecionando-se regiões espectrais contendo as linhas Cd II 214,441 nm, Cd II 226,502 nm e Cd I 228,802 nm (30 variáveis), Cr II 205,559 nm, Cr II 266,602 nm, Cr II 284,324 nm, Cr II 312,494 nm e Cr I 357,868 nm (62 variáveis) e Pb II 220,353 nm (23 variáveis), totalizando 115 variáveis. Com os comprimentos de onda selecionados, foi possível diferenciar os analitos e intensidades de emissão de fundo, com seletividade espectral adequada (sem sobreposição de sinais). Cabe observar que particularmente houve saturação do sinal de emissão para a linha Cr II 284,324 nm em duas amostras, mas o espectro foi mantido para a construção dos modelos, pois a saturação foi uma indicação de alta concentração do analito.

O cálculo da PCA foi realizado a fim de reduzir o conjunto original de dados, permitindo uma visão geral das amostras. Para este cálculo foram usadas as 51 amostras. Como já foi mencionado, os gráficos dos *scores* permitem a identificação das amostras, verificando se existem semelhanças, bem como a identificação de *outliers* e *clusters*. Os gráficos de *loadings* permitem a identificação das variáveis que têm maior importância para a disposição de amostras nos gráficos de *scores*. O melhor número de componentes principais para analisar o conjunto de dados baseou-se no valor total da variância explicada para as componentes. Os dados foram centrados na média e 3 componentes principais foram escolhidas, uma vez que elas explicaram 97% da variância.

O gráfico dos *scores* (FIGURA 4.8.1) mostra três grupos distintos de amostras. O primeiro (quadrados pretos) foi composto por amostras com concentrações totais de Cr e de Pb superiores aos limites estabelecidos pelas normas. O segundo grupo (estrelas) foi composto por amostras com altas concentrações de Pb e baixas concentrações de Cr e o terceiro grupo (círculos) foi composto por amostras com baixas concentrações para todos os elementos. Não foi possível observar uma tendência para Cd devido a sua baixa concentração (TABELA 3.12.1) e baixa intensidade (FIGURA 3.12.1a). Os resultados mostrados no gráfico de *scores* também foram usados para selecionar o conjunto de dados para classificação e validação dos modelos. As amostras que foram selecionadas são mostradas na TABELA 3.12.1. O gráfico de *loadings* (FIGURA 4.8.2) mostra altos valores para Cr e Pb na primeira componente (PC1 - linha preta sólida). Neste caso, as amostras com valores positivos para PC1 (gráfico de *scores* – FIGURA 4.8.1) tem altos sinais de Cr e Pb e correspondem às altas concentrações.

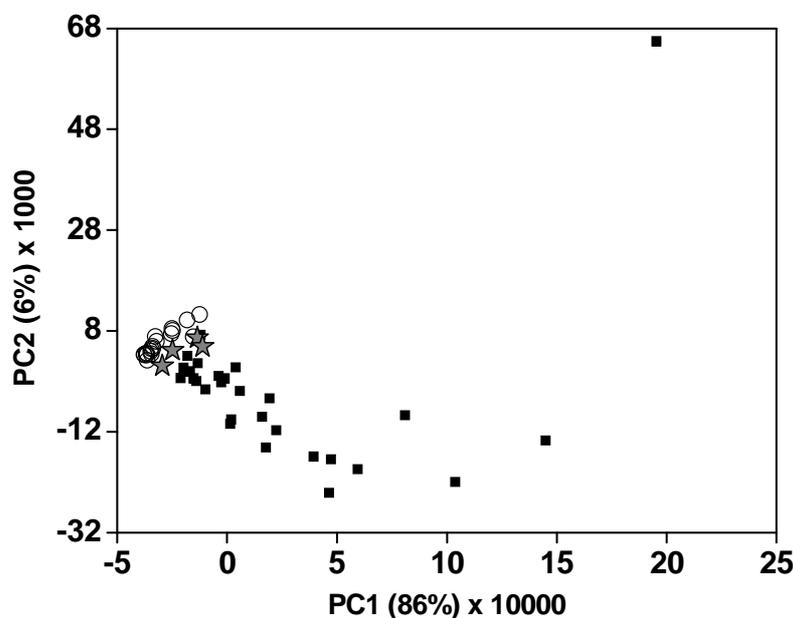


FIGURA 4.8.1 – Gráfico de *scores* para primeira e segunda componentes principais da PCA.

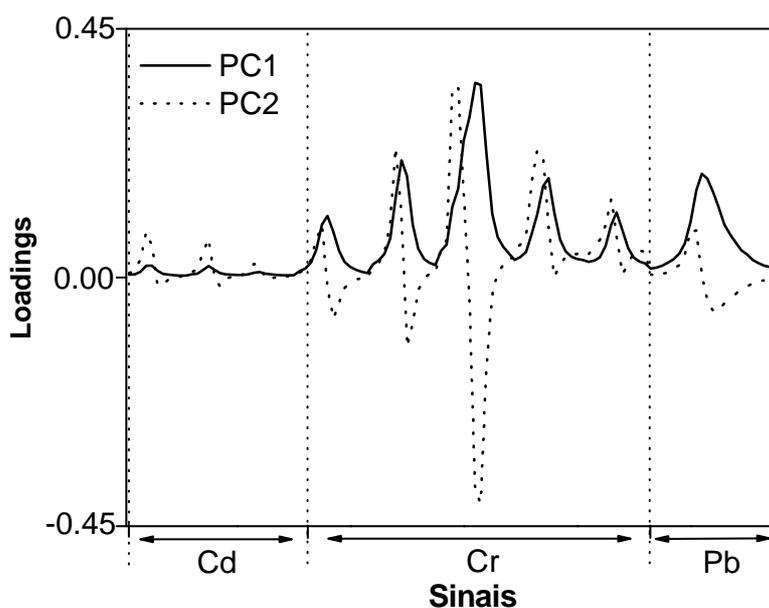


FIGURA 4.8.2 - Gráfico de *loading* para primeira e segunda componentes principais da PCA.

Os modelos propostos utilizando KNN, SIMCA e PLS-DA foram utilizados apenas para classificar os brinquedos em duas classes, abaixo e acima dos limites estabelecidos da norma, considerando-se a concentração total dos analitos determinada por ICP OES (TABELA 3.12.1). Estas ferramentas quimiométricas foram escolhidas porque estão bem estabelecidas, disponíveis comercialmente em softwares utilizados para este tipo de estatística e investigações matemáticas (Ex. Pirouette<sup>®</sup>), e são utilizadas com sucesso em modelos de classificação. Para definir as classes como contaminados ou não contaminados, utilizando-se o modelo KNN, as amostras foram classificadas em função da menor distância euclidiana em relação a uma das classes. No SIMCA, criou-se uma PCA que delimitou uma região espacial, construindo-se caixas multidimensionais. As amostras foram classificadas como pertencentes a uma das classes previamente modeladas. No PLS-DA também foi criada uma PCA, obtendo-se as classes, e realizando-se a regressão linear entre elas.

Neste trabalho, modelos com diferentes faixas espectrais foram avaliados (TABELA 4.8.1). Para Cd, o modelo de classificação, usando KNN e a linha mais intensa (Cd II 214,441 nm), apresentou os melhores resultados com apenas um vizinho mais próximo (modelo a). As predições corretas corresponderam a 93% das amostras (modelo a, TABELA 4.8.1) para o conjunto de calibração e, no caso do conjunto de validação, 100% das predições foram corretas. O mesmo resultado foi obtido para o modelo calculado com todos os comprimentos de onda selecionados para Cd (modelo b). Embora os resultados sejam semelhantes, pode-se assumir que o modelo que usa apenas o comprimento de onda mais intenso é melhor, pois um menor número de dados é necessário. Além disso, outros modelos (c, d, e) também foram calculados com base nas informações espectrais de outros elementos, mas os resultados não foram satisfatórios.

Para Cr, os melhores resultados também foram obtidos com o modelo KNN. Neste caso, o modelo (a) baseado no sinal mais intenso (Cr II 284,324 nm, FIGURA 3.12.1b) e utilizando somente um vizinho, apresentou 100% de predições corretas para os conjuntos de calibração e validação de dados. Obteve-se o mesmo resultado com o modelo KNN para o conjunto que contém dados de comprimentos de onda mais intensos de todos os elementos (modelo e). No entanto, o modelo que empregou apenas a linha mais intensa de Cr foi o mais simples e igualmente adequado por utilizar apenas um vizinho ( $k = 1$ ) para o cálculo. Para fins de comparação, o modelo baseado em todas as linhas mais intensas de Cr (modelo b) necessitou de quatro vizinhos ( $k = 4$ ).

Para Pb, a classificação com o modelo KNN também apresentou os melhores resultados. Neste caso, as linhas de emissão 205,559, 228,802 e 220,353 nm proporcionaram as melhores predições, com 95% na calibração e 100% na validação (modelo c, com 3 vizinhos). O modelo (a), baseado na linha mais intensa de emissão de Pb, também apresentou bons resultados, com 93 e

100% de predições corretas para calibração e validação, respectivamente, sendo também uma boa opção.

Em geral, pode-se observar que, independentemente das linhas utilizadas nos modelos, os melhores resultados foram obtidos quando KNN foi utilizado. Isso pode ser atribuído às características dos dados, pois não havia uma separação clara entre os mesmos.

KNN apresentou os melhores resultados de classificação por ser um modelo determinístico, que sempre atribuirá uma das duas classes às amostras, ao contrário do SIMCA e PLS-DA, que são métodos probabilísticos e requerem que as classes sejam bem separadas para atribuir uma determinada classe à amostra. Assim, o modelo KNN pode ser aplicado para classificar satisfatoriamente amostras de brinquedos, proporcionando modelos robustos utilizando-se apenas a linha mais intensa do elemento de interesse.

Modelos lineares univariados também foram testados. Para isso, correlacionaram-se as concentrações ou classes com as linhas de Cd I 228,802 nm, Cr II 205,559 nm e Pb II 220,353 nm. Em todos os casos, os modelos apresentaram menor percentual de predições corretas (60-91%), comparativamente ao KNN.

Cabe ressaltar que as amostras MFA, MFV, PAM e PVER, cujas concentrações nos testes de lixiviação foram superiores aos valores estipulados nas normas, foram corretamente classificadas pelos modelos apresentados neste trabalho.

TABELA 4.8.1 – Porcentagem de predições corretas para Cd, Cr e Pb de acordo com os diferentes modelos de classificação, baseada nos diferentes critérios para uso das linhas de emissão selecionadas. Cal: calibração e Val: validação

Elemento	Modelo	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)	
		Cal	Val								
Cd	<b>PLS-DA</b>	88	100	90	100	80	91	93	91	90	100
	<b>SIMCA</b>	90	91	98	45	93	91	98	72	90	100
	<b>KNN</b>	93	100	93	100	80	55	95	91	90	90
Cr	<b>PLS-DA</b>	75	91	80	91	70	82	70	91	78	91
	<b>SIMCA</b>	95	100	90	100	100	91	85	81	98	82
	<b>KNN</b>	100	100	80	82	98	100	98	63	100	100
Pb	<b>PLS-DA</b>	70	73	-	-	60	73	80	91	88	82
	<b>SIMCA</b>	83	55	-	-	95	82	93	73	95	73
	<b>KNN</b>	93	100	-	-	95	100	90	91	93	91

(a) Modelos usando separadamente a linha mais intensa para cada elemento: Cd II 214,441 nm (FIGURA 3.12.1a), Cr II 284,324 nm (FIGURA 3.12.1b) e Pb II 220,353 nm, (FIGURA 3.12.1c).

(b) Modelos usando separadamente todas as linhas selecionadas: Cd II 214,441 nm; Cd II 226,502 nm e Cd I 228,802 nm, (FIGURA 3.12.1a) e Cr II 205,559 nm; Cr II 266,602 nm; Cr II 284,326 nm; Cr II 312,494 nm e Cr I 357,868 nm (FIGURA 3.12.1b).

(c) Modelos usando grupo de 3 linhas: Cd I 228,802 nm (FIGURA 3.12.1a); Cr II 205,559 nm (FIGURA 3.12.1b); Pb II 220,353 nm (FIGURA 3.12.1c).

(d) Modelos usando grupo de 9 linhas (FIGURA 3.12.1): Cd II 214,441 nm; Cd II 226,502 nm ; Cd I 228,802 nm; Cr II 205,559 nm; Cr II 266,602 nm; Cr II 284,326 nm; Cr II 312,494 nm; Cr I 357,868 nm; Pb II 220,353 nm.

(e) Modelos usando grupo de linhas mais intensas: Cd II 214,441 nm; Cr II 284,326 nm; Pb II 220,353 nm.

## **5 - CONCLUSÕES**

Uma das características da técnica LIBS é a capacidade de realizar análises diretas, rápidas e com pouco ou nenhum preparo da amostra. Isso foi comprovado com os experimentos realizados com os brinquedos, em que o preparo das amostras é simples.

A intensidade dos sinais de emissão obtidos para os elementos de interesse nos experimentos realizados mostra que LIBS é uma técnica que pode ser utilizada para avaliação de elementos potencialmente tóxicos em brinquedos.

Pode-se inferir que para a avaliação de Ba, Cd, Cr e Pb, pulsos de laser de baixa energia não são recomendados, pois a intensidade de emissão é baixa. Esse resultado foi comprovado tanto pelos experimentos univariados como pelos planejamentos fatorial completo e Doehlert. O planejamento fatorial permitiu uma investigação simultânea das variáveis que podem afetar a determinação de Ba, Cd, Cr e Pb em brinquedos; o planejamento Doehlert definiu parcialmente as melhores condições para que se pudesse realizar a determinação desses elementos.

As curvas analíticas de calibração construídas utilizando amostras de brinquedos com teores conhecidos e com as placas poliméricas de PEAD ou PP apresentaram boa correlação. Observou-se, nas micrografias das crateras obtidas por MEV, que a interação laser-polímero variou de acordo com a composição química do polímero, mostrando claramente a formação de bordas em algumas amostras, predominantemente naquelas contendo polipropileno.

O efeito de matriz é um fator de grande importância e que deve ser considerado para construir as curvas analíticas de calibração. Embora a comparação dos resultados obtidos por LIBS e ICP OES tenham apresentado valores discrepantes em algumas amostras, é possível utilizá-los para avaliar qualitativa e semi-quantitativamente a presença destes contaminantes nos

brinquedos, uma vez que LIBS também indicou a presença dos elementos avaliados nas amostras.

Os testes de lixiviação mostraram que poucas amostras de brinquedos excederam os valores estabelecidos pela norma, apesar de Cd, Cr e Pb serem encontrados em algumas amostras com valores totais acima dos valores estabelecidos pela norma. Desta forma, a análise direta por LIBS pode ser usada para selecionar os brinquedos que serão enviados para o teste de lixiviação, evitando-se análises desnecessárias.

A avaliação dos modelos de classificação demonstrou a utilidade de LIBS para este tipo de estudo e mostrou, também, que SIMCA, KNN e PLS-DA são ferramentas quimiométricas apropriadas para a classificação de brinquedos contaminados por Cd, Cr e Pb. KNN apresentou os melhores resultados e também pode ser utilizado para uma rápida identificação de não-conformidades na comercialização de brinquedos.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHAWLOW, A.L. & TOWNES, C.H. "Infrared and Optical Masers". *Phys. Rev.*, **112** (6): 1940, 1958.
2. MAIMAN, T.H. "Stimulated Optical Radiation in Ruby". *Nat.*, **187** (4736): 493, 1960.
3. BRECH, F. & CROSS, L. "Optical microemission stimulated by a ruby laser". *Appl. Spectrosc.*, **16**: 59, 1962.
4. WINEFORDNER, J.D.; GORNUSHKIN, I.B.; CORRELL, T.; GIBB, E.; SMITH, B.W. & OMENETTO, N. "Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (9):1061, 2004.
5. STELMASZCZYK, K.; ROHWETTER, P.; MEJEAN, G.; YU, J.; SALMON, E.; KASPARIAN, J.; ACKERMANN, R.; WOLF, J.-P. & WOSTE, L. "Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air". *Appl. Phys. Lett.*, **85** (18): 3977, 2004.
6. MIZIOLEK, A.W.; PALLESCHI, V. & SCHECHTER, I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. 1a ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 620 p.
7. CREMERS, D.A. & RADZIEMSKI, L.J. "Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry". *Anal. Chem.*, **55** (8): 1252, 1983.
8. RUSSO, R.E.; MAO, X.L.; LIU, C. & GONZALEZ, J. "Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (9): 1084, 2004.
9. SCHWENKE, H.; KNOTH, J.; BEAVEN, P.A.; KIEHN, R. & BUHRZ, J. "A laser plasma X-ray source for the analysis of wafer surfaces by grazing emission X-ray fluorescence spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **59** (8): 1159, 2004.
10. HATANAKA, K.; MIURA, T. & FUKUMURA, H. "White X-ray pulse emission of alkali halide aqueous solutions irradiated by focused femtosecond laser pulses: a spectroscopic study on electron temperatures as functions of laser intensity, solute concentration, and solute atomic number". *Chem. Phys.*, **299** (2-3): 265, 2004.

11. MANO, E.B. *Introdução a Polímeros*. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1985. 111 p.
12. MANRICH, S.; ROSALINI, A.C.; FRATTINI, G. & MANRICH, S. *Identificação de Plásticos: uma ferramenta para reciclagem*. 2a ed. São Carlos: EDUFSCar, 2007. 60 p.
13. SHACKELFORD, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 4a ed. New Jersey: Editora Prentice Hall, 1996. 670 p.
14. RABELLO, M.S. *Aditivação de Polímeros*. 1a ed. São Paulo: Artliber Editora. 2000. 242 p.
15. Associação Brasileira de Normas TÉCNICAS, *ABNT NBR NM 300-3. Segurança de brinquedos. Parte 3: Migração de certos elementos*. 2004. 29 p.
16. FOWLES, G.W.A. "The leaching of cadmium from plastic toys". *Sci. Total Environ.*, **7** (3): 207, 1977.
17. ADELANTADO, J.V.G.; MARTINEZ, V.P.; REIG, F.B.; CARBÓ, M.T.D. & MOSSI, F.B. "Analysis of toxic elements in plastic components for toys. Multi-elemental determination by x-ray fluorescence". *Anal. Chim. Acta.* **276** (1): 39, 1993.
18. SIMMROSS, U.; FISCHER, R.; DÜWEL, F. & MÜLLER, U. "Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358** (4): 541, 1997.
19. ERNST, T.; POPP, R. & VAN ELDIK, R. "Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications". *Talanta*, **53** (2): 347, 2000.
20. KAZUHIKO, N. & TOSHIHIRO, N. "Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics". *X-Ray Spectrom.*, **32** (6): 452, 2003.
21. LI, P.-C. & JIANG, S.-J. "Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics". *Anal. Bioanal. Chem.*, **385** (6): 1092, 2006.
22. SATTMANN, R.; MONCH, I.; KRAUSE, H.; NOLL, R.; COURIS, S.; HATZIAPOSTOULOU, A.; MAVROMANOLAKIS, A.; FOTAKIS, C.; LARRAURI, E. & MIGUEL, R. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification". *Appl. Spectrosc.*, **52**: 456, 1998.

23. ANZANO, J.M.; GORNUSHKIN, I.B.; SMITH, B.W. & WINEFORDNER, J.D. "Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification". *Polym. Eng. Sc.*, **40** (11): 2423, 2000.
24. FINK, H.; PANNE, U. & NIESSNER, R. "Process Analysis of Recycled Thermoplasts from Consumer Electronics by Laser-Induced Plasma Spectroscopy". *Anal. Chem.*, **74** (17): 4334, 2002.
25. ANZANO, J.; CASANOVA, M.-E.; BERMÚDEZ, M.-S. & LASHERAS, R.-J. "Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)". *Polym. Test.*, **25** (5): 623, 2006.
26. ANGLOS, D.; COURIS, S. & FOTAKIS, C. "Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification". *Appl. Spectrosc.*, **51** (7): 1025, 1997.
27. BURGIO, L.; MELESSANAKI, K.; DOULGERIDIS, M.; CLARK, R.J.H. & ANGLOS, D. "Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **56** (6): 905, 2001.
28. CASTILLEJO, M.; MARTÍN, M.; SILVA, D.; STRATOUDAKI, T.; ANGLOS, D.; BURGIO, L. & CLARK, R.J.H. "Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy". *J. Mol. Struct.*, **550-551**: 191, 2000.
29. OUJJA, M.; VILA, A.; REBOLLAR, E.; GARCÍA, J.F. & CASTILLEJO, M., "Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **60** (7-8): 1140, 2005.
30. PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L.M.C. & GONZAGA, F.B. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy". *J. Braz. Chem. Soc.*, **18** (3): 463, 2007.
31. SONG, K.; LEE, Y.-I. & SNEDDON, J. "Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry". *Appl. Spectrosc. Rev.*, **32** (3): 183 1997.
32. SONG, K.; LEE, Y.I. & SNEDDON, J. "Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy". *Appl. Spectrosc. Rev.*, **37** (1): 89, 2002.
33. LEE, W.B.; WU, J.Y.; LEE, Y.I. & SNEDDON, J. "Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches". *Appl. Spectrosc. Rev.*, **39** (1): 27, 2004.

34. GIAKOUMAKI, A.; MELESSANAKI, K. & ANGLOS, D. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science applications and prospects". *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (3): 749, 2007.
35. GOTTFRIED, J.; DE LUCIA, F.; MUNSON, C. & MIZIOLEK, A. "Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects". *Anal. Bioanal. Chem.*, **395** (2): 283, 2009.
36. CREMERS, D.A. & CHINNI, R.C. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Capabilities and Limitations". *Appl. Spectrosc. Rev.*, **44** (6): 457 2009.
37. GOODE, S.R.; MORGAN, S.L.; HOSKINS, R. & OXSHER, A. "Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **(15)**: 1133, 2000.
38. MARTIN, M.Z.; LABBÉ, N.; RIALS, T.G. & WULLSCHLEGER, S.D. "Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.* **60** (7-8): 1179, 2005.
39. MUNSON, C.A.; DE LUCIA, J.F.C.; PIEHLER, T.; MCNESBY, K.L. & MIZIOLEK, A.W. "Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **60** (7-8): 1217, 2005.
40. SAMUELS, A.C.; DELUCIA, F.C.; MCNESBY, K.L. & MIZIOLEK, A.W. "Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential". *Appl. Opt.*, **42** (30): 6205, 2003.
41. MARTIN, M.Z.; LABBÉ, N.; ANDRÉ, N.; HARRIS, R.; EBINGER, M.; WULLSCHLEGER, S.D. & VASS, A.A., "High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **62** (12): 1426, 2007.
42. BOUSQUET, B.; SIRVEN, J.B. & CANIONI, L. "Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **62** (12): 1582, 2007.
43. MERDES, D.W.; SUHAN, J.M.; KEAY, J.M.; HADKA, D.M. & BRADLEY, W.R. "The investigation of laser-induced breakdown spectroscopy

- for detection of biological contaminants on surfaces". *Spectrosc.*, **22** (4): 28, 2007.
44. LABBÉ, N.; SWAMIDOSS, I.M.; ANDRÉ, N.; MARTIN, M.Z.; YOUNG, T.M. & RIALS, T.G. "Extraction of information from laser-induced breakdown spectroscopy spectral data by multivariate analysis". *Appl. Opt.*, **47** (31): G158, 2008.
45. PONTES, M.J.C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R.K.H.; PASQUINI, C.; ARAÚJO, M.C.U.; COELHO, R.M.; CHIBA, M.K.; DE ABREU, M.F. & MADARI, B.E. "Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain". *Anal. Chim. Acta*, **642** (1-2): 12, 2009.
46. GOTTFRIED, J.L.; LUCIA, F.C.D.; MUNSON, C.A. & MIZIOLEK, A.W., "Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy". *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**: 205, 2008.
47. SIRVEN, J.B.; SALLÉ, B.; MAUCHIEN, P.; LACOUR, J.L.; MAURICE, S. & MANHÈS, G. "Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods". *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**: 1471, 2007.
48. DE LUCIA, J.F.C.; GOTTFRIED, J.L.; MUNSON, C.A. & MIZIOLEK, A.W. "Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues". *Appl. Opt.*, **47** (31): G112, 2008.
49. MARTELLI, M.R.; BRYGO, F.O.; SADOUDI, A.; DELAPORTE, P. & BARRON, C.C. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Chemometrics: A Novel Potential Method to Analyze Wheat Grains". *J. Agric. Food Chem.*, **58** (12): 7126, 2010.
50. BECKONERT, O.; E. BOLLARD, M.; EBBELS, T.M.D.; KEUN, H.C.; ANTTI, H.; HOLMES, E.; LINDON, J.C. & NICHOLSON, J.K. "NMR-based metabonomic toxicity classification: hierarchical cluster analysis and k-nearest-neighbour approaches". *Anal. Chim. Acta*, **490** (1-2): 3, 2003.
51. DRAGOVIC, S. & ONJIA, A. "Classification of soil samples according to geographic origin using gamma-ray spectrometry and pattern recognition methods". *Appl. Radiat. Isot.*, **65** (2): 218, 2007.
52. BOFFO, E.F.; TAVARES, L.A.; FERREIRA, M.M.C. & FERREIRA, A.G. "Classification of Brazilian vinegars according to their <sup>1</sup>H NMR spectra by pattern recognition analysis". *LWT - Food Sci. Technol.*, **42** (9): 1455, 2009.

53. TAN, C.; QIN, X. & LI, M. "Comparison of chemometric methods for brand classification of cigarettes by near-infrared spectroscopy". *Vibrat. Spectrosc.*, **51** (2): 276, 2009.
54. ALVEY, D.C.; MORTON, K.; HARMON, R.S.; GOTTFRIED, J.L.; REMUS, J.J.; COLLINS, L.M. & WISE, M.A. "Laser-induced breakdown spectroscopy-based geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: the example of garnet". *Appl. Opt.*, **49** (13): C168, 2010.
55. FERREIRA, M.M.C. "Multivariate QSAR". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (6): 742, 2002.
56. SABIN, J.G.; FERRÃO, M.F. & FURTADO, J.C. "Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA". *Braz. J. Pharm. Sci.*, **40** (3): 387, 2004.
57. NASCIMENTO, J.A.; DIONÍSIO, A.G.G.; NASCIMENTO, E.C.L.D.; FREITAS, S.K.B. & ARAÚJO, M.C.U.D. "Análise *screening* de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria". *Quím. Nova*, **33** (2): 351, 2010.
58. NETO, J.M.M. & MOITA, G.C. "Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados". *Quím. Nova*, **21** (4): 467, 1998.
59. PIROUETTE, M., *Multivariate Data Analysis Version 4.0*. Infometrix, Inc. 2008.
60. CEN, H.; HE, Y. & HUANG, M. "Combination and comparison of multivariate analysis for the identification of orange varieties using visible and near infrared reflectance spectroscopy". *European Food Research and Technology*, **225** (5): 699, 2007.
61. Associação Brasileiras dos Fabricantes de Brinquedos. Disponível em <http://www.abring.com.br/>. Acesso em 08/03/2007.
62. BRUNS, R.E.; BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. *Como fazer experimentos*. 3a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480 p.
63. TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.C. "Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial.". *Quím. Nova*, **29** (2): 338, 2006.

64. DA SILVA, G.A.; AUGUSTO, F. & POPPI, R.J. "Simultaneous optimization by neuro-genetic approach of a multiresidue method for determination of pesticides in *Passiflora alata* infuses using headspace solid phase microextraction and gas chromatography". *J. Chromatogr. A.*, **1138** (1-2): 251, 2007.
65. FAZENDA, J.M.R. *Tintas & vernizes: ciência e tecnologia*. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2005. 1064 p.
66. CANADA, E. Disponível em:  
[http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2\\_12656-85-8\\_en.pdf](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_12656-85-8_en.pdf)
67. STAVROPOULOS, P.; PALAGAS, C.; ANGELOPOULOS, G.N.; PAPAMANTELLOS, D.N. & COURIS, S. "Calibration Measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers". *Spectroch. Acta Part B: At. Spectrosc.*, **59** (12): 1885, 2004.
68. CREMERS, D.A. & RADZIEMSKI, L.J. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. 1ª ed. Chichester: Editora John Wiley & Sons. 2006. 283 p.
69. MIZIOLEK, A.W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. 1ª ed., New York: Cambridge University Press, 2006. 620 p.
70. CHANDA, M.R., ROY, S. K. *Plastics, fundamentals, properties and testing*. 1ª ed. New York: CRC Press, 2008. 280 p.
71. NAKANO, K. & NAKAMURA, T. Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics. *X-Ray Spectrom.* **32**: 452, 2003.
72. SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, K., *RoHS Compliance & Lead Screening*. SPECTRO: Kleve, 2009. 7 p.
73. EUROPEAN STANDARD ON SAFETY OF TOYS, EN-71, PART 3- MIGRATION OF CERTAIN ELEMENTS, 2002.