

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS POR ICP-MS: RESULTADOS PRELIMINARES DA PARCERIA FIRMADA ENTRE ITAL, GRUPO GEATOM DO IQ/UNICAMP E AGILENT

Elisabete Segantini Saron
Pesquisadora - CETEA/ITAL

Em dezembro de 2012 foi firmada parceria entre a empresa Agilent Technologies, o Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos – CCQA e o Centro de Tecnologia de Embalagem – CETEA, ambos do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, e o Grupo GEAtom, do Instituto de Química da UNICAMP, com o objetivo de estudar a presença de contaminantes inorgânicos em alimentos e embalagens visando garantir a segurança, a autenticidade e o controle de qualidade de alimentos.

Nesta parceria, foi fornecido pela Agilent Technologies, em comodato, um sistema analítico composto por um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Agilent 7700x e um cromatógrafo líquido (LC) Agilent 1260, o qual permite determinar concentrações muito diminutas a altas concentrações de elementos metálicos em diferentes matrizes, bem como determinar as espécies elementares.

Desde o início da parceria vários projetos estão em desenvolvimento pelos participantes do grupo de pesquisa envolvido, sendo que na área de embalagem destaca-se o projeto “Desenvolvimento e validação de método para determinação de elementos metálicos em materiais poliméricos por ICP-MS”, o qual tem por objetivo o desenvolvimento e a validação de método analítico para a determinação da concentração total de 16 elementos metálicos (Li, B, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg e Pb) em materiais poliméricos compreendidos por polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP).

O PEAD e o PP foram selecionados para o estudo devido às suas representativas participações no mercado no segmento de embalagens. No ano de 2011, o Brasil produziu 6.502 mil toneladas de transformados plásticos, sendo que 16% (1.040 toneladas) foram destinados à produção de embalagens para alimentos e bebidas, das quais, 21% foram produzidos em polietileno de alta densidade (PEAD) e 25% em polipropileno (PP) (ABIPLAST, 2011).

O PEAD tem aplicação expressiva em embalagens rígidas como frascos, garrafas, tampas, bombonas, baldes, tambores, tanques e outros. O PP é muito usado na fabricação de filmes mono ou biorientados, para rafia e filamentos, e quando aplicado em embalagens rígidas, é empregado na produção de frascos e garrafas soprados, tampas e caixas injetadas e chapas para termoformação de potes e bandejas. Estes materiais são

utilizados para o acondicionamento de diversos produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, produtos químicos e agroquímicos, contentores para frigoríficos, hortifrutigranjeiros, dentre outros (GARCIA et al., 2008).

As embalagens plásticas podem apresentar elementos metálicos em sua composição, os quais são provenientes principalmente de aditivos, utilizados como estabilizantes térmicos ou de pigmentos e corantes empregados na coloração das embalagens (ZENEBON et al., 2004). Estes elementos quando presentes em embalagens para alimentos podem migrar para o produto, representando um risco de ingestão pelo consumidor. A ocorrência de elementos metálicos em materiais poliméricos também pode representar risco de contaminação ambiental, quando ocorre descarte indevido no meio ambiente.

Os elementos avaliados neste estudo foram escolhidos em função dos regulamentos nacionais e internacionais relativos a materiais plásticos destinados à produção de embalagens para contato com alimentos e dos regulamentos ambientais de disposição de resíduos sólidos.

Para materiais plásticos destinados ao contato com alimentos, a Resolução RDC nº 17/08 da ANVISA recomenda o controle de íons metálicos para algumas matérias-primas utilizadas como aditivos, apresentando limites de migração específica para Cu, Zn, Mn, Li, Sn, Co e Ag no material plástico acabado, quando estas matérias-primas são empregadas em sua produção (BRASIL, 2008). A Resolução RDC nº 52/10 da ANVISA estabelece teores máximos de migração específica de Sb, As, Ba, B, Cd, Zn, Cu, Cr, Sn, F, Hg, Ag e Pb para materiais poliméricos coloridos acabados. Para alimentos cujos limites máximos de contaminantes são mais restritivos que os estabelecidos pela Resolução RDC nº 52/10, a migração específica não deve ultrapassar os valores estabelecidos para o produto alimentício em particular (BRASIL, 2010).

O Regulamento Europeu nº 10/11 estabelece limites máximos de migração específica para Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn e Zn, aplicáveis a materiais e objetos plásticos e elastoméricos destinados ao contato com alimentos (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Em termos ambientais, o *Coalition of Northeastern Governors* (CONEG) dos Estados Unidos e a Diretiva 94/62/EC da União Europeia estabelecem que a somatória da concentração total de Cd, Pb, Hg e Cr⁺⁶ em embalagens não deve ser superior a 100 mgkg⁻¹ (COALITION OF NORTHEASTER GOVERNORS, 2013; EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE, 1994).

Para o desenvolvimento deste projeto foram utilizados um material de referência certificado de polietileno de baixa densidade (PEBD) - ERM®-EC680k (*Institute for Reference Materials and Measurements*), com valores certificados para os elementos As, Pb, Cd, Hg, Sb e Zn. Também foram utilizados PEAD e PP, ambos com e sem aditivação com estearato de magnésio, especialmente produzidos e cedidos pela empresa Multicel Pigmentos Indústria e Comércio Ltda.

No tratamento das amostras foi feita mineralização ácida em sistema fechado assistido por micro-ondas (ETHOS 1, Milestone, Itália) usando 4 etapas, com temperatura máxima de 220°C e tempo total de 50 minutos (PERRING et al., 2001; SAKURAKI et al., 2006; KRUG, 2008).

A quantificação dos elementos inorgânicos nos materiais foi conduzida no ICP-MS 7700x da Agilent Technologies (Tóquio, Japão), sendo monitorados os isótopos ⁷Li, ¹¹B, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁷⁵As, ⁷⁸Se, ¹¹¹Cd, ¹¹⁶Sn, ¹²³Sb, ¹³⁷Ba, ²⁰²Hg e ²⁰⁶Pb. Para a quantificação dos elementos utilizou-se solução padrão contendo In, Y, Sc e Ge como padrão interno.

Os parâmetros avaliados para a validação do método foram linearidade das curvas analíticas, limites de detecção e de quantificação do método, precisão, exatidão e porcentagem de recuperação (INMETRO, 2011).

Os parâmetros avaliados na validação indicaram a adequação do método estudado para a determinação do teor total de 16 elementos, comumente utilizados como aditivos em embalagens plásticas, em PEAD e PP com e sem aditivação com estearato de magnésio, empregando a técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Este método também poderá ser aplicado para outros polímeros da família das poliolefinas, permitindo a realização de estudos para monitoramento de contaminantes

metálicos em diferentes materiais poliméricos utilizados na fabricação de embalagens plásticas destinadas ao contato com alimentos e bebidas.

Os resultados obtidos neste projeto foram apresentados no “XIII Encontro Nacional de Contaminantes Inorgânicos e VII Simpósio na Essencialidade Humana”, realizado no período de 17 a 19/06/13 em Ribeirão Preto, no VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013, realizado no período de 13 a 15/08/13 em Campinas e também no 17º Encontro Nacional de Química Analítica e Qualidade de Vida, realizado no período 06 a 09/10/13 em Belo Horizonte.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2011**. Indústria brasileira de transformação de material plástico. 20 p. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011_site.pdf>. Acesso em: 28 de junho 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 março 2008. Seção 1, n. 42, p. 42-51.**

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 52 de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 22 dez. 2010. Seção 1, n. 244, p. 79-80.**

COALITION OF NORTHEASTER GOVERNORS. **Toxics in packaging clearinghouse**. Disponível em: <http://www.toxicsinpackaging.org/which_metals.html>. Acesso em: 24 set. 2013.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/62/EC of 20 December 1994 - on packaging and packaging waste. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, 31 Dec. 1994. p. L 365/10.

GARCIA, E. E. C.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; COLTRO, L. Materiais plásticos para embalagens rígidas. In: OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. (Ed.). **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: CETA/ITAL, 2008. cap. 1, p. 15-58.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **DOQCGCRE- 008: orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rev. 4. Duque de Caxias, 2011. 20 p.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba, 2008. 340 p.

PERRING, L.; ALONSO, M. L.; ANDREY, B. B.; ZBINDEN, P. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, n. 370, n. 1, p. 76-81, 2001.

SAKURAKI, H. et al. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use. **Analytical Sciences**. Chiba, v. 22, p. 225-228, 2006.

THE EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) nº 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food Text with EEA relevance. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0010:20111230:EN:PDF>>. Acesso em: 27 jul. 2013.

ZENEON, O.; MURATA, L.T.F.; PACUET, N. et al. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 2004.