

# DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS EM EMBALAGENS PLÁSTICAS

FÁBIO T. SANT'ANA<sup>1</sup>; LEDA COLTRO<sup>2</sup>

Nº 0701021

## Resumo

Esse trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de quantificação de um tipo de branqueador óptico, o estilbeno em papel. Foi desenvolvido um método de extração do aditivo em amostras de papel a partir do contato com um solvente (água) seguido de um banho no ultra-som. Com os resultados obtidos, foi possível calcular a concentração de branqueador nas amostras, como sendo de 52 ppm. Foi construída uma curva de calibração entre 5 e 600 ppm, que apresentou linearidade com uma correlação de 0,99968. Foi estabelecido o limite de detecção para o método como sendo igual a 10 ppm.

## Abstract

The aim of this study was to develop a methodology for quantifying optical brightener, stilbene, in paper. An extraction method was developed for paper samples employing water as solvent followed by ultra-sonic bath. The results showed that the concentration of the optical brightener in the evaluated sample was 52 ppm. The calibration curve from 5 to 600 ppm showed linearity (correlation 0,99968). The detection limit of this method was 10 ppm.

## 1. Introdução

Os branqueadores ópticos têm uma ampla aplicação em diversas áreas como nas indústrias de papéis, detergentes, plásticos e têxteis. Essa classe de aditivo desempenha um papel fundamental, eles são capazes de absorver a luz na região do UV, entre 290-

<sup>1</sup> BOLSISTA CNPq: Graduação em Bacharelado em Química, IQ/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ miaguete@hotmail.com

400nm e emitir luz na região do azul, entre 400-480nm, realçando a intensidade da reflexão visual e reforçando a impressão ótica de branco ou brilho (SANTOS et. al., 2004).

Existe um grande número de branqueadores ópticos, mas os mais usados nas indústrias de papéis e detergentes são o diestiril bifenil (DSBP) e os tipos de diaminoestilbeno (DAS1 e DAS2). Os branqueadores ópticos têm sido usados desde a década de 40 e, desde então, o uso desse aditivo não tem parado de aumentar. Em 1992, a produção mundial dos branqueadores DSBP e DAS1 foi estimada em 3000 e 14000 t/ano, respectivamente (KRAMER; CANONICA; HOIGNÉ, 1996).

Pela sua característica peculiar de “embelezar” os materiais, dando um aspecto de branco para a embalagem, seu uso é muito aplicado também em embalagens alimentícias. Como consequência, é fundamental o controle de suas quantidades pois como estão em contato com alimentos podem migrar, mesmo em pequenas quantidades, contaminando-os e, se ingeridos, causar danos ao organismo humano.

Diversos tipos de substâncias fluorescentes são usadas como branqueadores ópticos, por exemplo cumarim, quinolona, benzoxazol e diestirilfenil, mas cerca de 80% dos branqueadores ópticos usados em formulações de papel e cartão são à base de derivados de estilbeno, sendo os mais usados os disulfo, tetrasulfo e hexasulfoestilbeno. Os branqueadores ópticos têm baixa toxicidade, com LD50 variando de 100 a 15000 mg/Kg. No entanto, nem todos são aprovados para o uso em embalagens para contato com alimentos (SANTOS et al., 2004). A portaria nº 177, da ANVISA, estabelece o máximo de 0,3% (m/m) em relação ao produto final para os derivados sulforados de estilbeno (ANVISA, 1999). Este estudo teve por objetivo desenvolver um método para a determinação e quantificação de branqueador óptico empregando HPLC.

## **2. Materiais e Métodos**

Os reagentes utilizados foram: acetonitrila (grau HPLC), metanol (grau HPLC), água ultra-pura (MILI-Q) pH 4,8, solução tampão de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10 mM (fosfato de sódio monobásico dihidratado, pH 5,0) e branqueador óptico tipo Tinopar ABP Liq. (dado pela Ciba – Geigy).

<sup>2</sup> ORIENTADOR: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP, ✉ [ledacolt@ital.sp.gov.br](mailto:ledacolt@ital.sp.gov.br)

Os equipamentos utilizados nas análises foram um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência da Hewlett-Packard, modelo HP 1100, equipado com detector de arranjo de diodos, coluna cromatográfica de fase reversa Lichrospher 100 - RP - 18 250mm × 4mm (5 µm de diâmetro interno) e um ultra-som da marca Cleaner.

Para a análise, foram estabelecidas as seguintes condições cromatográficas: fluxo de 1,0 mL/min, temperatura da coluna 30 °C, volume de injeção 10 µL, comprimento de onda de 350 nm e tempo de corrida de 45 min. Como fase móvel foi utilizado o gradiente mostrado na Tabela 1.

**TABELA 1.** Gradiente (Acetonitrila, Metanol e Solução Tampão).(SANTOS et. al., 2004)

<b>Tempo (min)</b>	<b>Acetonitrila (%)</b>	<b>Metanol (%)</b>	<b>Tampão (%)</b>
0,00-1,00	80	10	10
1,00– 15,00*	60	30	10
16,00-32,00	60	30	10
32,00-35,00	80	10	10
35,00-45,00	80	10	10

\*Durante esse período, ocorre uma mudança linear da porcentagem de acetonitrila, metanol e solução tampão que constituem a fase móvel.

Para a extração do aditivo de papel, tomou-se por base o método de extração de absorvedores de U.V em PET (COLTRO et. al., 2003), que já é realizado no CETEA, com adaptações para as amostras de papel. Para a extração de branqueador óptico de papel sulfite A4 da marca Chamex, primeiramente foi feito corte de uma folha de papel em pedaços pequenos, os quais foram colocados em um balão volumétrico de 250 mL. Após o corte, foi adicionado 100 mL de água para que a amostra ficasse em contato com a água durante toda a noite (cerca de 12 horas). O balão foi envolto com folha de alumínio para evitar o contato com a luz. Passado esse período, a amostra foi submetida à extração em ultra-som durante 30 min, 1h, 1,5h e 2h. As extrações foram feitas em duplicatas.

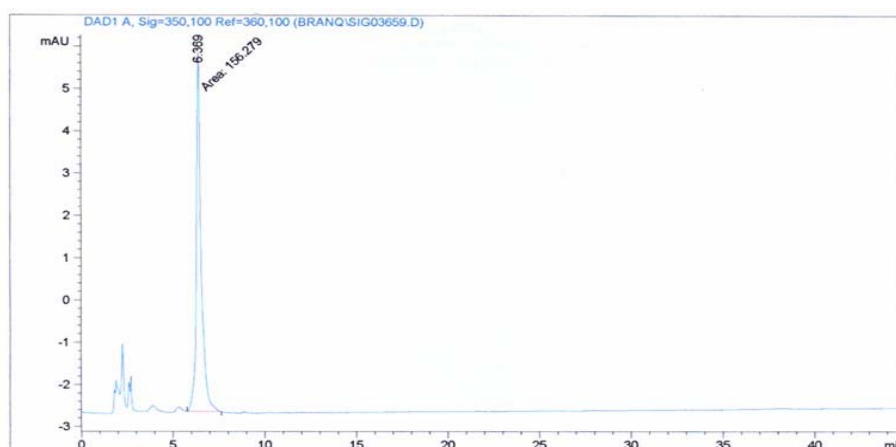
Todas as soluções foram estocadas em refrigerador (4°C) no escuro, para prevenir que a luz externa pudesse induzir a transformação do isômero trans do branqueador óptico para o isômero cis.

Para a construção da curva de calibração foram feitas diluições em balões volumétricos de 10 mL a partir da solução estoque de 1000 ppm, completando o volume com uma

mistura água/ACN 65/35. Para a construção do limite de detecção foi preparada uma solução padrão de 100 ppm a partir da solução estoque de 1000 ppm. Depois foram feitas diluições em balões volumétricos de 10 mL a partir da solução padrão de 100 ppm, completando o volume com uma mistura água/ACN 65/35.

### 3. Resultados e Discussão

A metodologia proposta para o branqueador óptico, utilizando um gradiente de metanol, acetronitrila e solução tampão, foi eficaz para a sua quantificação no HPLC, apresentando um pico simétrico com tempo de retenção de cerca de 6 min (Figura 1).



**FIGURA 1.** Cromatograma da concentração de 600 ppm

Foi verificado que entre as concentrações de 100 e 600 ppm a curva se apresenta linearidade com uma correlação de 0,99968, atendendo o mínimo requerido, de 0,9996 para a correlação dos pontos. (Tabela 2)

**TABELA 2.** Curva de Calibração para o branqueador óptico.

Concentração (ppm)	Área média (mAU)
0,0	0,00
100,0	23,48
200,0	48,21
400,0	102,93
600,0	156,18
a	0,2623
b	-2,0497
Correlação	0,99968

Notou-se que o tempo de extração do aditivo do papel pode interferir na quantificação do aditivo. Até as primeiras 1 hora e meia, a extração do aditivo do papel foi realizada de

uma forma crescente, ou seja, quanto mais tempo ficava no ultra-som maior a área encontrada no cromatograma. Mas quando o tempo de 2h foi atingido não se verificou um aumento da quantidade de branqueador extraído e sim uma diminuição da área do pico detectado pelo HPLC (Tabela 3).

**TABELA 3:** Área média encontrada para cada intervalo de tempo.

<b>Tempo de ultra-som (horas)</b>	<b>Área média (mAU)</b>
0,5	8,45
1,0	11,40
1,5	12,59
2,0	6,01

Uma possível explicação para o resultado é que o tempo de 1h e 1,5h é o limite para a extração do branqueador óptico do papel através do método utilizado, sem que haja a degradação do aditivo. Provavelmente isso se deve ao fato do ultra-som ser muito agressivo à solução onde o aditivo se encontrava, degradando possivelmente as cadeias de sua estrutura, não sendo possível posteriormente sua quantificação no HPLC.

A partir da área obtida para a extração de 1,5h (12,59 mAU), pode-se determinar que a amostra de papel avaliada possui 52 ppm de branqueador óptico do tipo estilbeno. Foi também determinado o limite de detecção do método, ou seja, até que ponto da curva o equipamento (HPLC) pode identificar uma área, obtendo um resultado que possa ser confiável.

Esse limite confiável pode ser estabelecido através da relação do ruído da linha base do cromatograma e da altura do pico. O menor pico confiável é aquele que possui 3 vezes a altura do ruído da linha base. Para tal determinação foi utilizado pontos menores do que aqueles usados na curva de calibração, dentre eles 5, 10, 20, 40 e 80 ppm.

Durante as análises foi verificado que o ponto de 5 ppm (a menor concentração) possui um pico menor do que o requerido para ser confiável. Enquanto a linha base possuía 0,03 mAU de altura no cromatograma, o pico do aditivo atingia apenas 0,04 mAU, não atendendo a relação de 3 vezes. Assim foi avaliado o cromatograma da concentração de 10 ppm. Para essa concentração obteve-se um resultado mais satisfatório, pois agora o pico de concentração do aditivo possuía 3 vezes o tamanho do ruído da linha base, ou seja 0,09 mAU de altura. Com esse resultado, pode-se determinar o limite de detecção do

método, como sendo igual a 10 ppm para a identificação e quantificação do branqueador óptico.

#### **4. Conclusão**

O método utilizado (extração por ultra-som e HPLC) mostrou-se adequado para a quantificação de branqueador óptico em papel.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPQ/PIBIC pela bolsa concedida.

#### **Referências**

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – Portaria N° 177, de 4 de março de 1999 – *Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Celulósicos em contato com Alimentos*. **Diário Oficial** (da República Federal de Brasil), Brasília, 28p., 8 de Março de 1999.

COLTRO, L.; PADULA, M.; SARON, E.S.; BORGUETTI, J.; BURATIN, A.E.P. Evaluation of a UV absorber added to PET bottles for edible oil packaging. **Packaging Technology and Science, West Sussex**, v. 16, n. 1, p. 15-20, jan./fev. 2003.

KRAMER, J. B. ; CANONICA, S. ; HOIGNÉ, J. Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters. **Environmental Science & Technology**, v.30, n.7, p.2227-34, 1996.

SANTOS, M. ; NERIN, C. ; DOMEÑO, C. ; BATLE, R. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and Mass Spectrometry. **LCGC Asia Pacific**. V.7, n.3, p.34-40, September 2004.