

# CONTAMINANTES METÁLICOS EM EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS

MARIA F. D. **GONÇALVES**<sup>1</sup>; ELISABETE S. **SARON**<sup>2</sup>; PAULO H. M. **KIYATAKA**<sup>3</sup>

Nº 0901019

## Resumo

Foram quantificados elementos químicos em embalagens para alimentos de polipropileno e polietileno de alta densidade, empregando a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os polímeros foram solubilizados por via úmida empregando sistema fechado de digestão por microondas. O método foi validado pelos parâmetros linearidade, limite de quantificação, precisão e exatidão utilizando dois materiais de referências de polietileno de baixa densidade (ERM-EC680k e ERM-EC681k). Foram avaliadas oito amostras poliméricas pigmentadas e os teores determinados variaram entre 3,2 mg/kg a 26,9 mg/kg, 11,9 mg/kg a 406,5 mg/kg e 3,2 mg/kg a 7418,7 mg/kg, para Pb, Zn e Cd, respectivamente. Para os elementos Hg, Sn, Sb e As os níveis quantificados ficaram abaixo do limite de quantificação (3,2 mg/kg).

## Abstract

The elements were determined in food packaging of polypropylene and high density polyethylene, was used a inductively couple plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for quantification. The microwave digestion method was used. The method validation was ensured by accuracy, quantification limit and linearity using two standard reference materials of low density polyethylene (ERM-EC680k and ERM-EC681k). In this work eight colored polymers were evaluated, the range of the investigated elements were 3,2 – 26,9 mg/kg, 11,9 – 406,5 mg/kg and 3,2 – 7418,7 mg/kg for Pb, Zn and Cd, respectively. The elements Hg, Sn, Sb and As were low of method quantification limit (3,2 mg/kg).

---

<sup>1</sup> Bolsista CNPq: Graduação em Eng. de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ fer.fea07@gmail.com

<sup>2</sup> Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas - SP

<sup>3</sup> Colaborador: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas - SP

## **1. Introdução**

O crescente consumo de alimentos industrializados vem conferindo cada vez maior atenção aos requisitos a que as embalagens utilizadas nesse setor devem obedecer.

Segundo a pesquisa Ciclosoft do CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem, realizada em 327 municípios brasileiros, 17,4% do lixo urbano coletado é representado por plásticos em geral na cidade de São Paulo, já no Rio de Janeiro, essa porcentagem equivale a 32,6%. Em 2005, o índice de reciclagem de embalagens pós-consumo de PP e PEAD foram de 9,4% e 15,8%, respectivamente (PLASTIVIDA, 2005).

Visando a minimização dos impactos ambientais, o "Coalition of Northeastern Governors" (CONEG) dos Estados Unidos e a Diretiva 94/62/EC da União Européia (EUROPEAN...,1994) estabeleceram que a somatória dos metais Cd, Pb, Hg e Cr VI em embalagens não deve ser superior a 100 mg/kg. Porém, no Brasil não existem limites estabelecidos de metais totais em embalagens e em componentes (tintas de impressão, adesivos, etc.) de embalagens para alimentos e para outros produtos.

Os polímeros são matrizes complexas de difícil abertura e há a necessidade da utilização da digestão da amostra antes da leitura, o método de digestão deve ser bem criterioso para não haver perdas dos analitos por volatilização ou precipitação, aspectos que afetam a qualidade dos resultados, sendo necessário também usar métodos de digestão rápidos e que produzam baixo ruído. O método de digestão mais usado em polímeros é a solubilização em sistema fechado de digestão por microondas com ácido nítrico (KRUG, 2008).

## **2. Material e Métodos**

### **2.1 Material**

Para a quantificação dos elementos químicos foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado da marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000 DV. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 1. Para a digestão dos polímeros foi utilizado um forno microondas da marca CEM, modelo MARS5. Frascos de reação de teflon foram utilizados para todas as digestões.

**TABELA 1.** Parâmetros instrumentais do ICP-OES, utilizando o nebulizador Cross flow.

Potência do plasma: 1300 W	Fluxo de gás: 15 L/min
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L/min
Vista: axial	Fluxo do nebulizador: 0,55 mL/min
Vazão de introdução da amostra: 1,5 mL/min	

Foram utilizados água deionizada (Milli-Q Millipore 18,2 MΩ/cm), ácido nítrico concentrado (65%) e peróxido de hidrogênio (30%), grau p.a.. As soluções padrão foram obtidas diluindo-se ampolas de cada analito (Merck Titrisol) de 1000 mg em uma solução de ácido nítrico 1 mol/L. Todas as vidrarias e frascos de teflon utilizados nas análises foram lavadas com solução de ácido nítrico em água deionizada a 20%.

Foram analisadas três embalagens de PP nas cores vermelha, amarela e rosa e quatro embalagens de PEAD nas cores amarela, azul, marrom e vermelha, adquiridas no comércio da cidade de Campinas - SP e uma amostra de *masterbatch* de PP na cor laranja fabricada com pigmento à base de cádmio fornecido por um produtor do material. Também foram analisados dois materiais de referências de polietileno de baixa densidade (PEBD) (ERM – EC680k e ERM – EC681k) produzidos pela *Institute for Reference Materials and Measurements*.

## 2.2 Métodos

Na validação da metodologia foram utilizados dois materiais de referência de PEBD os quais apresentavam valores certificados para os metais As, Pb, Cd, Hg, Sb, Zn e Sn. Os parâmetros avaliados foram:

- **Linearidade:** determinada através do coeficiente de correlação (r) das curvas analíticas;
- **Limite de quantificação:** calculado baseado na multiplicação do menor ponto da curva analítica (25 µg/kg) pelo fator de diluição final da amostra (125 vezes);
- **Precisão (repetibilidade):** avaliada pelos coeficientes de variação determinados para cada elemento;
- **Exatidão:** determinada através do cálculo dos erros relativos entre as concentrações certificadas (reais) e as determinadas nas amostras de referência.

As embalagens foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a 50 °C. Posteriormente, foram cortadas em pequenos pedaços e armazenadas em frascos de vidro, previamente limpos. O procedimento de digestão das amostras e dos materiais de referência consistiu na pesagem de 0,2 g da amostra em balança analítica, seguida da adição de 1 mL de peróxido de hidrogênio e 4 mL de ácido nítrico concentrado. As

condições de digestão empregadas estão descritas na Tabela 2. Após a digestão as amostras foram diluídas para um volume final de 25 mL com água deionizada.

**TABELA 2.** Programa utilizado para a digestão do PP e do PEAD.

<b>Etapas</b>	<b>Rampa</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo de permanência</b>
1	3 min	110°C	3 min
2	5 min	130°C	7 min
3	10 min	150°C	20 min
4	10 min	170°C	50 min
5	10 min	190°C	60 min

### 3. Resultados e Discussão

As linearidades de todos os elementos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de 25,0 µg/kg a 2000 µg/kg. O limite de quantificação para os elementos As, Pb, Cd, Hg, Sb, Zn e Sn correspondeu a 3,2 mg/kg.

A comparação entre os valores certificados e os obtidos nas determinações dos metais dos materiais de referência ERM-EC681k e ERM-EC680k estão descritos na Tabela 3. Todos os elementos apresentaram coeficientes de variação de até 12%, os quais são inferiores ao recomendado por HORWITZ (1982). Os erros relativos foram inferiores a 15%. Portanto, o método foi considerado linear, preciso em relação à repetibilidade e exato.

**TABELA 3.** Valores certificados, valores obtidos e erro relativo para os materiais de referência<sup>(1)</sup>.

<b>Elemento</b>	<b>ERM-EC681k</b>			<b>ERM-EC680k</b>		
	<b>Valor Certificado (mg/kg)</b>	<b>Valor Obtido (mg/kg)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>	<b>Valor Certificado (mg/kg)</b>	<b>Valor Obtido (mg/kg)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
<b>Pb</b>	98 ± 6	104,8 ± 2,8	7,8	13,6 ± 0,5	14,1 ± 0,1	5,0
<b>Zn</b>	1250 ± 70	1384,3 ± 4,6	14,0	137 ± 20	150,0 ± 7,0	11,5
<b>Sn</b>	86 ± 6	78,3 ± 5,3	1,7	15,3 ± 2,8	15,0 ± 0,9	1,0
<b>Cd</b>	137 ± 4	148,6 ± 1,8	13,3	19,6 ± 1,4	20,6 ± 0,2	6,6
<b>Hg</b>	23,7 ± 0,8	26,1 ± 0,7	9,9	4,64 ± 0,20	4,2 ± 0,1	2,7
<b>Sb</b>	99 ± 6	105,4 ± 1,6	11,0	10,1 ± 1,6	10,4 ± 0,5	4,3
<b>As</b>	29,1 ± 1,8	28,5 ± 0,8	3,4	4,1 ± 0,5	4,7 ± 0,3	9,4

(1) Resultado de seis determinações.

Os resultados médios e os desvios padrão obtidos para as embalagens de PP e PEAD e para o *masterbatch* de PP, estão descritos na Tabela 4.

**TABELA 4.** Concentração de Pb, Zn, Sn, Cd, Hg, Sb e As (média  $\pm$  desvio padrão), em mg/kg<sup>(1)</sup>.

Amostra	Pb	Zn	Sn	Cd	Hg	Sb	As
PP Vermelho	26,9 $\pm$ 1,6	132,1 $\pm$ 3,6	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PP Rosa	$\leq 3,2^{(2)}$	75,8 $\pm$ 2,4	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PP Amarelo	$\leq 3,2^{(2)}$	83,0 $\pm$ 0,8	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PP Laranja	3,6 $\pm$ 0,6	222,7 $\pm$ 3,5	$\leq 3,2^{(2)}$	7418,7 $\pm$ 96,0	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PEAD Amarelo	4,2 $\pm$ 0,2	406,5 $\pm$ 19,5	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PEAD Azul	$\leq 3,2^{(2)}$	11,9 $\pm$ 0,2	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PEAD Vermelho	$\leq 3,2^{(2)}$	55,1 $\pm$ 0,2	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$
PEAD Marrom	$\leq 3,2^{(2)}$	154,5 $\pm$ 3,9	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$	$\leq 3,2^{(2)}$

(1) Resultados de três determinações.

(2) Limite de quantificação do método.

Todos os polímeros apresentaram teores relativamente baixos (até 10mg/kg) ou inferiores ao limite de quantificação (3,2 mg/kg) para os elementos Pb, Sn, Cd, Hg, Sb e As, exceção feita para o PP vermelho que apresentou 26,9 mg/kg de Pb e para o PP laranja, que apresentou 0,7% de Cd. Porém, para este último metal esta concentração já era esperada, uma vez que este faz parte da sua composição. Os teores de zinco determinados nas oito amostras variaram entre 11,9 mg/kg a 406,5 mg/kg, as quais provavelmente são provenientes de aditivos a base de zinco. Materiais poliméricos aditivados de compostos a base de zinco devem respeitar os limites de migração específica de Zn de 25mg/kg (BRASIL, 2008).

As embalagens atenderam aos limites ambientais estabelecidos pelo CONEG e pela Directiva 94/62/EC, as quais recomendam que a somatória de Cd, Pb, Hg e Cr VI em embalagens não seja superior a 100 mg/kg. O *masterbatch* PP laranja atenderá a este requisito em relação a cádmio se for utilizado no máximo até 1,3% (m/m) na composição da embalagem acabada (sem considerar a presença dos demais metais).

#### 4. Conclusão

A metodologia implantada e validada mostrou-se adequada para a quantificação dos metais As, Pb, Cd, Hg, Sb, Zn e Sn, utilizando a técnica de ICP-OES e digestão por

via úmida em sistema fechado por microondas, apresentando linearidade entre 0,025 mg/kg a 2,0 mg/kg, exatidão e precisão adequadas.

As sete amostras de embalagens de alimentos acabadas apresentaram teores relativamente baixos (até 10mg/kg) ou inferiores ao limite de quantificação (3,2 mg/kg) para os elementos Pb, Sn, Cd, Hg, Sb e As. A embalagem de PP vermelha apresentou teor de chumbo de 26,9 mg/kg. Os teores de zinco determinados nas amostras variaram entre 11,9 mg/kg a 406,5 mg/kg, as quais provavelmente são provenientes de aditivos a base de zinco. Quando considerado o uso do *masterbatch* PP laranja na fabricação de embalagem de alimento este atenderá ao requisito do CONEG e da Diretiva 94/62/EC se for utilizado no máximo até 1,3% (m/m) em relação a cádmio.

## 5. Referências Bibliográficas.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diretoria Colegiada. 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, de 18 de março de 2008. Seção 1, p. 43-51.

COALITION OF NORTHEASTER GOVERNORS. **Toxics in packaging clearinghouse**. Disponível em: <[http://www.toxicsinpackaging.org/which\\_metals.html](http://www.toxicsinpackaging.org/which_metals.html)>. Acesso em: 13 jul. 2009.

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.

HORWITZ, W. **Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs**. Anal. Chem. v.54, n.1, 1982. p. 67A – 76A.

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

PLASTIVIDA. **Desempenho e perspectivas da reciclagem dos plásticos no Brasil**, Disponível em: <[http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes\\_mercado.htm](http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado.htm)>. Acesso em: 26 nov. 2007.