

AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

Adriana M. Kamiya, Roberto Fulfaro e Mitiko Saiki

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP
Supervisão de Radioquímica, Caixa Postal 11049
CEP 05422 - 970, São Paulo, SP

RESUMO

Apresentam-se neste trabalho os resultados das análises de As, Co, Cr, Sb, Se, Sn e Zn em embalagens plásticas de alimentos obtidos pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons bem como os resultados da migração de Co e Sb destas embalagens plásticas para as soluções simulantes de alimentos. Discutem-se sobre as possíveis fontes de elementos tóxicos nas embalagens plásticas e sobre as vantagens do método radiométrico para o estudo da migração.

I. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi analisar elementos tóxicos em embalagens plásticas de alimentos para posterior avaliação da migração dos elementos neles presentes para o seu conteúdo.

Os materiais plásticos podem conter elementos químicos tóxicos provenientes de substâncias aditivas constituídas de pigmentos, estabilizantes, catalisadores e também de sua contaminação durante a reciclagem. Com a crescente aplicação de materiais plásticos nas embalagens de alimentos, materiais hospitalares e na confecção dos mais variados produtos, torna-se de grande interesse determinar sua composição elementar bem como estudar a migração destes elementos para o seu conteúdo.

Além disso a determinação de elementos tóxicos em plásticos é, hoje, de fundamental importância uma vez que se presentes em altas concentrações, podem ocasionar a poluição do meio ambiente quando é feita a incineração do lixo sólido municipal para evitar o aumento do volume dos aterros sanitários. Os plásticos perfazem cerca de 10% do total do volume do lixo sólido municipal [1].

Também a reciclagem de plásticos vem sendo uma alternativa para a redução do lixo sólido e se trata de uma atividade econômica rentável no caso dos plásticos. Franz e colaboradores[2] prevêem uma ampla aplicação de plásticos reciclados num futuro próximo. O problema principal no uso de plásticos contendo elementos tóxicos, está no seu uso para embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos ou ainda na manufatura de determinados tipos de brinquedos. Os componentes tóxicos presentes nas embalagens plásticas podem migrar para o seu conteúdo primeiramente de alimentos ocasionando perigo à saúde humana ou ainda estes também podem mudar as características do produto.

No presente trabalho análises de elementos traço em materiais plásticos foram realizadas pelo método de ativação com nêutrons instrumental (AANI) por ser uma técnica de caráter multielementar de alta exatidão, precisão e por não requerer a etapa de dissolução da amostra que no caso dos plásticos é bastante complicada. Esta técnica vem sendo muito utilizada para análise de elementos nos mais variados tipos de plásticos[3,4].

Para a avaliação da migração foi utilizado o método radiométrico baseando-se no trabalho de Thompson e colaboradores[5].

II. PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de embalagens coletadas Os tipos de embalagens plásticas analisadas no presente trabalho estão na TABELA 1. Estas embalagens foram inicialmente lavadas com detergente doméstico e água para eliminar as sujeiras mais grossas. Após a secagem elas foram cortadas com uma tesoura em dimensões menores que 6cmx10cm.

Posteriormente foi realizada uma segunda limpeza destas amostras esfregando com um chumaço de algodão embebido com reagente hexano p.a da Merck e depois com ácido nítrico diluído p.a Merck. Estas amostras foram cortadas em tamanhos menores para uso nas análises.

Preparo dos padrões elementares para análise Os padrões dos elementos para irradiação foram preparados pipetando alíquotas de 50 microlitros das soluções padrões diluídas simples ou multielementares sobre tiras de papel de filtro da marca Whatman nº 541. Estas soluções padrões foram preparadas a partir das soluções estoques de cada um dos elementos. As soluções estoques foram preparadas dissolvendo os elementos na forma de metal, sais ou óxidos

TABELA 1. Características das Amostras de Plástico Coletados

Código das Amostras	Produto	Tipo do Plástico*	Coloração
Ri (i = 1 a 3)**	Guaraná	PET	Verde
Mi (i = 1 a 8)	Margarina	PP	Branco ou amarelo
C1	Coca - Cola	PET	Incolor
F1	Fanta	PET	Incolor
Ii (i = 1 a 3)	Iogurte	PEAD	Lilás
Q1	Requeijão	PEAD	Branco
S1	Sorvete	PEAD	Branco

*PP = Polipropileno; PET = Tereftalato de polietileno; PEAD = Polietileno de alta densidade

** i = indica o número de amostras do mesmo tipo

com reagentes apropriados. Após a secagem das tiras de papel, elas foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno. As massas dos elementos nos padrões variaram de 0,6 a 50 µg.

Análise por ativação de amostras plásticas Cerca de 150 a 200 mg de cada amostra foram pesados em invólucros de polietileno e colocados juntamente com os padrões dos elementos a serem analisados em dispositivos apropriados para irradiação chamados de coelho. Foram realizadas irradiações no reator nuclear IEA-R1m nas seguintes condições:

- Irradiações intermediárias de 1 hora sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para determinação de Co e Sb em embalagens de refrigerantes.

- Irradiações longas de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para determinação de As, Cd, Cr, Sb, Se, Sn e Zn.

Após adequados tempos de decaimento, as medidas da atividade gama induzidas das amostras e padrões foram medidas no detector de Ge hiperpuro da marca EG & G Ortec, Modelo GM20190 ligado a um cartão ACE8k da EG & ORTEC a um microcomputador e eletrônica associada. Os tempos de contagens das amostras e padrões foram escolhidos dependendo da meia-vida ou taxas de contagens do radioisótopo analisado. Para processamento dos espectros gama foi utilizado o programa VISPECT2, o qual nos fornece os valores das taxas de contagens e as energias de raios gama. As energias dos raios gama e as meias vidas dos radioisótopos medidos foram: ^{76}As (559,1 keV; 26,32 h), ^{115}Cd (336,26 e 527,91 keV; 53,46 h), ^{51}Cr (320,08 keV; 27,7 h), ^{60}Co (1173,24 e 1332,50 keV; 5,27 anos), ^{122}Sb (564,24 keV; 2,70 d), ^{75}Se (264,66 keV; 119,77 d), $^{117\text{m}}\text{Sn}$ (156,02 e 158,56 keV; 13,6 d) e ^{65}Zn (1115,55 keV; 243,9d).

Os cálculos das concentrações dos elementos foram feitos pelo método comparativo usando o programa de computação ESPECTRO.

Avaliação de migração de elementos tóxicos do plástico para a solução simulante

Para estudos de migração foram escolhidas amostras de embalagens plásticas cujas análises mostraram altos teores de elementos tóxicos. Cerca de 1 g de cada amostra constituído de folhas plásticas com dimensões de 1,5 cm de largura x 4 cm de comprimento foram submetidas a irradiação com nêutrons térmicos no reator juntamente com os padrões dos elementos preparados na mesma geometria da amostra. Foram realizadas irradiações de 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Após cerca de 10 dias de decaimento, estas amostras foram limpas com água destilada e em seguida foram submetidas ao teste de migração. As amostras ficaram mergulhadas em 30 ml de solvente simulante, a 40°C numa estufa. As soluções simulantes utilizadas foram: ácido acético 15% (w/v), álcool etílico 15% (v/v) e o próprio alimento da embalagem que no caso foram os refrigerantes guaraná, fanta e coca-cola. Após essa etapa da exposição o material plástico foi descartado e o simulante foi transferido para um frasco de plástico apropriado para medida de sua atividade no detector de Ge hiperpuro. Os padrões dos elementos irradiados a em suportes de tiras de papel de filtro foram transferidos para frascos de plástico e dissolvidos com gotas de ácido nítrico para posterior diluição com água destilada e solução de hidróxido de sódio 0,5 M para neutralizar a solução. As amostras de simulantes e os padrões foram preparados na mesma geometria, isto é, os volumes das amostras e do padrão foram iguais. O tempo de contagens foi de cerca de 51000 s para as soluções simulantes e de 5400 s para cada padrão. A quantidade do elemento que migrou do plástico para o simulante foi calculada em µg do elemento que se migrou por kg da solução simulante.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na TABELA 2 estão os resultados da análises de embalagens de margarina que indicam que esta embalagem do tipo PP contém os elementos As, Sb e Sn que são

considerados tóxicos à saúde humana. O mesmo aconteceu com as embalagens de PEAD da TABELA 3 porém os teores destes elementos tóxicos neste material foram mais baixos que no material PP. Além disso os resultados da TABELA 3 mostram que em embalagens do tipo PEAD contém altas concentrações de Sn que é considerado elemento tóxico.

IV. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos conclui-se que os plásticos utilizados na confecção das embalagens podem conter os elementos tóxicos como Sb e Sn e o método radiométrico mostrou ser altamente viável para avaliação da migração de elementos em plásticos para alimentos devido a sua simplicidade na análise e da não necessidade do branco dos simulantes.

TABELA 2. Análise da Embalagem do Pote Plástico de Margarina

Elemento	Pote de Margarina	
	X ± Sr	Faixa
As (µg / kg)	184 ± 33	118 - 285
Cr (µg / kg)	1460 ± 67	83,0 - 2333
Co (µg / kg)	51,5 ± 64	11,8 - 98
Sb (µg / kg)	2423 ± 121	51,5 - 6242
Se (µg / kg)	2956 ± 44	1036 - 3349
Sn (µg / kg)	1608 ± 37	956 - 2601
Zn (µg / kg)	141 ± 122	10,2 - 517

Número de determinações n=7. X ± Sr – Média aritmética e desvio padrão

TABELA 3. Análise das Embalagens de Iogurte, Requeijão e Sorvete. (Resultados em µg / kg)

Elemento	Embalagens de PEAD		
	Iogurte	Requeijão	Sorvete
As	74,1 ± 2,4*	9,46 ± 0,01	177,6 ± 0,1
Cr	58 ± 14	**	225,60 ± 0,07
Sb	30,3 ± 0,6	4,84 ± 0,01	48,99 ± 0,03
Se	1297 ± 23	546,1 ± 0,2	1583,8 ± 0,6
Sn	736 ± 4	346,20 ± 0,09	993,4 ± 0,2
Zn	324 ± 2	164,10 ± 0,04	24,56 ± 0,01

* A incerteza foi calculada considerando erros das taxas de contagens da amostra e padrão. ** Espaço em branco indica que o elemento não foi detectado

Na TABELA 4 são apresentados os resultados de Co e Sb nas embalagens de refrigerantes. Os resultados mostram que o PET assim como o PP(TABELA 2) utilizado na confecção de embalagens contém teores relativamente altos de Sb na ordem de 185 µg/g. Os teores relativamente altos de Sb no PET provém do catalisador empregado no processamento deste material e portanto a sua presença independe da coloração da embalagem.

Na TABELA 5 são apresentados os resultados preliminares da migração de Co e Sb em diferentes soluções de refrigerantes, álcool etílico e ácido acético. Fazendo uma comparação dos resultados desta TABELA com os valores limites de migração verifica-se que algumas embalagens apresentam resultados ligeiramente superiores dos valores do Conselho da Resolução Européia[6]. Estes valores limites para simulantes de alimentos são 0,1 e 0,05 µg/ g para Co e Sb, respectivamente.

TABELA 4. Análise de Garrafas de Refrigerantes.

Tipo de Refrigerante	Tipo de Plástico	Cor da Embalagem	Co ($\mu\text{g} / \text{g}$)	Sb ($\mu\text{g} / \text{g}$)
Guaraná	PET	Verde	$0,18 \pm 0,05$	$185,0 \pm 6,0$
Guaraná	PET	Verde	$48,3 \pm 1,0$	$177,1 \pm 4,5$
Coca - cola	PET	Incolor	$42,1 \pm 0,9$	$200,1 \pm 0,6$
Fanta	PET	Incolor	$33,1 \pm 0,8$	$193,5 \pm 1,6$

TABELA 5. Resultados da Migração de Co e Sb em Diferentes Simulantes e Alimentos

Tempo de Exposição a migração : 10 dias; Temperatura :
 40°C ; Área do plástico : 48 cm^2 ; Volume do
simulante : 30 ml

Produto	Simulante ou Alimento	Co ($\mu\text{g} / \text{kg}$)*	Sb ($\mu\text{g} / \text{kg}$)
Guaraná (Marca A)	Ácido acético	$0,028 \pm 0,002$	$0,21 \pm 0,01$
	Guaraná	$0,054 \pm 0,004$	$0,23 \pm 0,01$
	Fanta	$0,091 \pm 0,003$	$0,49 \pm 0,01$
Guaraná (Marca B)	Ácido acético	$0,158 \pm 0,004$	$0,62 \pm 0,01$
	Guaraná	$0,188 \pm 0,005$	$0,54 \pm 0,001$
Coca - Cola (Marca C)	Ácido acético	$0,197 \pm 0,005$	$0,76 \pm 0,01$
	Álcool etílico	$0,113 \pm 0,003$	$0,88 \pm 0,01$
Fanta (Marca D)	Ácido acético	$0,076 \pm 0,0003$	$0,30 \pm 0,01$
	Coca-Cola	$0,046 \pm 0,002$	$0,42 \pm 0,01$

* Resultado em μg do elemento que migrou para a solução
por kg da solução simulante

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

[1] RISSO, W. M; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico e suas Aplicações Industriais**. CECAE, Universidade de São Paulo, SP, p. 8, 1994
. J.Radional. Nucl. Chem., Articles, vol. 167, n.2, p. 361 - 367, 1993.

[4] LANDSBERGER, S.; CHISCHESTER, D.L., **Characterization of Housed Plastics for Heavy Metals Using Neutron Activation Analysis**. J. Radional. Nucl. Chem., Articles, vol. 192, n.2, p. 289 - 297, 1995.

[5] THOMPSON, D.; PARRY, S. J.; BENZING. R. **Neutron Activation Analysis for the Determination of Contaminants in Food Contact Materials**. J. Radional. Nucl. Chem., Articles, vol. 195, n.5, p. 349 - 359, 1996.

[6] FORDHAM, P. J; GRAMSHAW, J.; CREWS, H. M.; CASTLE L. **Element Residues in Food Contact Plastics and Their Migration into Food Simulants, Measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry**. Food. Add. Contam., vol. 12, n.5, p. 651-669, 1995.

[2] FRANZ, R.; HUBER, M.; PIRINGER, O. G. **Testing and Evaluation of Recycled Plastics for Food Packaging Use - Possible Migration Through a Functional Barrier**. Food Add. Contam., vol. 11, n.4, p. 479 - 496, 1994

[3] BODE, P. **The use of INAA for the Determination of Trace Elements, in Particular Cadmium, in Plastics in Relation to the Enforcement of Pollution Standards**

ABSTRACT

This work presents results of As, Cd, Co, Cr, Sb, Se, Sn, and Zn obtained in the analysis of plastics from food packing materials by instrumental neutron activation analysis. The radiometric method was also applied to evaluate the migration of Co and Sb from the plastic into the food simulants. The possible sources of the toxic elements in plastic materials and the advantages of radiometric method in the migration evaluation are discussed.