AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE ANTIMÔNIO DE GARRAFAS DE POLITERAFTALATO DE ETILENO (PET) PARA ÁGUA MINERAL

Isabele Aline Wilczek Spada (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Jucimara Kulek de Andrade (Co-Orientadora), Vanessa Egéa dos Anjos (Orientadora), e-mail: vanessaegea.quim@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Área: Química
Subárea: Análise de Traços e Química Ambiental

Palavras-chave: Sb(III), Sb(V), especiação, água engarrafada, PET.

Resumo

O estudo da qualidade da água mineral é muito importante para a garantia da segurança alimentar. Uma das preocupações é a embalagem de PET utilizada no armazenamento, pois estudos relatam uma potencial lixiviação do Sb contido na matriz do polímero para o alimento. O Sb é considerado um contaminante e potencialmente cancerígeno dependendo de sua forma química. Pode estar presente como Sb(V) e Sb(III), sendo este último considerado mais tóxico. Assim, conhecer sua especiação é de suma importância para estimar sua toxicidade. Neste estudo, para a especiação de Sb em água mineral envasada em PET foi utilizado o método de extração e pré-concentração por Ponto Nuvem, com quantificação das duas espécies de Sb por (GF AAS). Os experimentos consistiram em avaliar a lixiviação do Sb das embalagens PET para a água mineral mantidas sob diferentes condições de armazenamento, onde as amostras mantidas sob refrigeração apresentaram menor lixiviação de Sb, e a maior lixiviação foi observada nas amostras mantidas sob a influência de radiação solar e aumento de temperatura.

Introdução

O consumo de água mineral no Brasil vem crescendo constantemente devido a inúmeros fatores tais como a associação da água mineral com um estilo de vida mais saudável, a gourmetização desse produto, a conveniência na compra, a desconfiança na qualidade da água de abastecimento público, entre outros. (ABINAM, 2017). A escolha da embalagem é importante para garantir a qualidade do produto, sendo mais comumente encontrada em vidro e em PET. Porém, no processo de fabricação do PET, trióxido de antimônio (Sb_2O_3) é utilizado comumente como catalisador, o qual permanece na matriz polimérica do produto final. Keresztes et al. (2009) demonstraram que as concentrações de Sb no PET estão na faixa entre 70,0 a 330,0 µg g^{-1}, e relataram que o Sb pode lixiviar para produtos alimentícios e bebidas, tais como água mineral, suco, refrigerantes, chás e vinagres.
O antimônio é um contaminante regulamentado por diversas agências de saúde e ambientais. A exposição ao Sb pode causar vários efeitos à saúde, podendo atuar como interferente endócrino além de apresentar potencial genotoxicidade e carcinogenicidade (BELYAEVA, 1967; CHOE et al., 2003). Os efeitos tóxicos e a biodisponibilidade do Sb em diferentes matrizes ambientais e alimentos são

determinados pela sua especiação, podendo ser encontrado como Sb(III) e Sb(V) em diversas formas associados a vários ligantes orgânicos e inorgânicos. É reconhecido que a toxicidade do Sb(III) é superior em relação ao Sb(V) (WU, 2011). Especiação pode ser definida como a distribuição das diferentes formas e espécies de um dado elemento em uma matriz específica (TEMPLETON et al., 2000). E a biodisponibilidade de um elemento é um conceito que descreve a capacidade de um dado elemento em ser absorvido, e provavelmente, atravessar uma membrana biológica e é dependente da especiação química.
Vários procedimentos e métodos analíticos vem sendo utilizados para a análise de especiação do Sb. Uma metodologia que pode ser empregada devido à extração seletiva de uma das espécies de Sb e capacidade de pré-concentração é a Extração por Ponto Nuvem, do inglês Cloud Point Extraction (CPE). As principais vantagens ocorrem devido a sua simplicidade de execução, seletividade, sensibilidade, baixo custo e por estar de acordo com conceitos de Química Verde (DE ANDRADE et al., 2017). A CPE é um método de pré-concentração e separação, que tem como princípio utilizar a propriedade de turvação de surfactantes para a separação de duas fases imiscíveis, a solução salina e o próprio surfactante (JIANG, WEN e XIANG, 2010).

Materiais e Métodos

O trabalho foi desenvolvido sob procedimentos de técnicas limpas e os reagentes utilizados foram analíticos de qualidade condizente com análise de traços. As amostras de água mineral envasadas em garrafa PET utilizadas na avaliação eram de mesma marca e lote e foram adquiridas no comércio local da cidade de Ponta Grossa – PR. No primeiro estudo, uma garrafa foi deixada na geladeira (4ºC), outra foi deixada sob a bancada do laboratório protegida de luz, (Temperatura Ambiente), e a última foi deixada dentro de um carro exposto à diferentes condições de temperatura e clima. Essas condições tiveram como objetivo simular situações comuns no cotidiano da população. Para a avaliação da diferença de temperatura as amostras foram mantidas em um shaker com programação de aquecimento e cada garrafa foi mantida por 1 hora na sua temperatura de avaliação, sendo que a avaliada como temperatura ambiente foi deixada sob a bancada.
Na especiação de Sb foi utilizada Extração por Ponto Nuvem e foi desenvolvida no grupo de pesquisa (DE ANDRADE et al., 2007). A determinação de Sb foi realizada em um Espectrômetro de Absorção Atômica (modelo AA 240Z Varian) equipado com correção de fundo Zeeman e atomizador de tubo de grafite (GTA 120) ligado a um auto-amostrador (PSD 120). Utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco de Antimônio (Varian) como fonte de radiação. O Argônio foi utilizado como gás inerte. Foram utilizados tubos de grafite revestidos com grafite pirolítico e as temperaturas de pirólise e atomização utilizadas foram, respectivamente, 800ºC e 2000ºC. Para a obtenção da curva de calibração, foram utilizadas soluções padrão de Sb(V) e Sb(III). Os valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) do método foram, respectivamente, 0,06 $\mu g\ L^{-1}$ e 1,2 $\mu g\ L^{-1}$, e os fatores de pré-concentração foram 10,6 ± 0,7 e 12,0 ± 0,6 para Sb(III) e Sb(total), respectivamente, como descrito por DE ANDRADE, et al. (2017).

Resultados e Discussão

No primeiro estudo, a quantificação dos teores de Sb foi realizada em tempos diferentes, sendo a primeira, logo após as amostras serem adquiridas, e as demais análises realizadas, após 7 e 30 dias, contados a partir da realização da primeira análise. Os resultados deste estudo estão apresentados na Figura 2a, onde é possível observar que a concentração inicial de Sb total está abaixo do limite estabelecido pela ANVISA para água envasada que é 4,0 μg L^{-1}. Contudo, nota-se um aumento dos teores de Sb durante o período de estudo, independente da forma de armazenamento. A Tabela 1 destaca as porcentagens das espécies de Sb para cada condição de armazenagem. É possível observar que à T. ambiente e no carro a espécie predominante depois de 30 dias foi o Sb(III). Esse comportamento, pode ser explicado pela forma que o Sb se encontra na embalagem PET, que é Sb_2O_3, assim acredita-se que o Sb(III) foi lixiviado da embalagem para a amostra de água mineral, contribuindo para o aumento dessa fração.

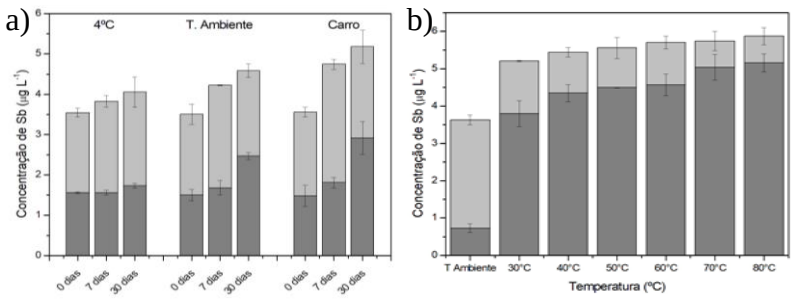


Figura 2 – Estudo da influência na lixiviação de Sb de PET para água mineral de a) condições de armazenamento b) temperatura. Concentrações de Sb(V) representadas em cinza claro e concentrações de Sb(III) representadas em cinza escuro. Fonte: Autor.

Tabela 1: Distribuição das espécies de Sb determinada em amostras de água envasadas em PET em estudo da influência das condições de armazenagem na lixiviação de Sb.

Condição de armazenagem	Aumento do Sb total		% Sb (V)		% Sb (III)	
	7 dias	30 dias	7 dias	30 dias	7 dias	30 dias
4ºC	8%	14%	54%	57%	46%	41%
T. ambiente	19%	30%	60%	46%	40%	54%
Carro	15%	46%	62%	44%	38%	56%

No segundo estudo, as alíquotas das amostras foram retiradas após o resfriamento e determinados os teores de Sb (total, Sb(V) e Sb(III)). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2b. A concentração total de Sb (3,63 μg L^{-1}) da amostra inicial (T. ambiente) está abaixo do valor da ANVISA (4,0 μg L^{-1}), porém, após o aumento da temperatura a concentração de Sb total aumentou, extrapolando esse valor. Diante disso, é possível sugerir que a temperatura é um fator que contribui para a lixiviação de Sb a partir da garrafa PET para a amostra de água mineral. Em relação à especiação do Sb, a Tabela 2 mostra a distribuição das espécies de Sb em termos percentuais em relação ao teor total de Sb determinado para todas as amostras, onde observou-se que a espécie inicialmente predominante foi Sb(V). No entanto, com o aumento de temperatura foi observada a predominância da espécie de Sb(III) em todas as amostras aquecidas. Isso sugere que, considerando a presença de Sb_2O_3 sob a forma de Sb(III) na matriz da garrafa PET, esta espécie está sendo lixiviada da embalagem para a amostra de água mineral, em função do aumento de temperatura aplicado.

Tabela 2: Distribuição das espécies de Sb determinada em amostras de água envasadas em PET em estudo da influência da temperatura na lixiviação de Sb.

Temperatura	% de Sb(III)	% de Sb(V)
T. Ambiente	20,1	79,9
30ºC	72,9	27,1
40ºC	80	20
50ºC	80,9	19,1
60ºC	80,2	19,8
70ºC	87,8	12,2
80ºC	87,9	12,1

Conclusões

O estudo da especiação de Sb em águas minerais envasadas em garrafas PET tem uma grande importância para demonstrar o que está sendo consumido pela população, em geral. Nos estudos sobre a influência de temperatura foi observado um aumento de Sb nas amostras de água mineral decorrente da lixiviação do Sb presente no PET. Com um aumento para 30ºC, que é uma temperatura comumente encontra em várias regiões brasileira, nota-se um aumento de 43%, extrapolando o teor preconizado pela ANVISA, que é 4,0 μg L^{-1} para água envasada. Além do aumento da concentração de Sb observada nas amostras, a espécie predominante foi Sb (III), sendo que esta é a sua forma mais tóxica. Dentre todas as condições de armazenamento, foi possível observar que em baixa temperatura é a melhor forma de manter a água mineral com menor quantidade de Sb. Esse estudo demonstra que a qualidade da água mineral comprada e envasada em garrafas PET é instável e dependente de vários fatores como temperatura e condições de armazenamento. Além disso, mostra a necessidade da realização de estudos que visam avaliar e monitorar as concentrações de Sb em água mineral, bem como os fatores que contribuem para o aumento dos teores deste contaminante nesta matriz.

Agradecimentos

Fundação Araucária, UEPG, C-LABMU, Grupo de pesquisa LEQQA, CNPq (448270/2014-5).

Referências

[1] DE ANDRADE, J. K.; DE ANDRADE, C. K.; QUINÁIA, S. P.; FELSNER, M. L.; DOS ANJOS, V. E. **Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.** Microchemical Journal, Brazil, v. 133, p. 222-230, march, 2017.

[2] BELYAEVA, A. P. **The effect produced by antimony on the generative function**. Gigiena Truda I Professional'nye Zabolevaniya, Rússia, v. 11, n. 1, p. 32-37, jan, 1967.

[3] KERESZTES, S.; TATÁR, E.; MIHUCZ, V. G.; VIRÁG, I.; MAJDIK, C.; ZÁRAY, G. **Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water**. Science of the Total Environment, Hungary, v. 407, p. 4731-4735, may, 2009.

[4] SAMADDAR, P.; SEN, K. **Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, India, v. 20, p. 1209–1219, july, 2014.

[5] SHOTYK W.; KHACHLER, M. **Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage**. Environmental Science and Technology, Germany, v. 41, p. 1560-1563, march, 2007.

[6] TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R. **IUPAC, Guidelines for Terms Related to Speciation of Trace Elements**. Pure and Applied Chemistry, Belgium, v. 72, n. 8, p. 1453, august, 2000.