

MERCOSUL/GMC/RES. N° 47/93.

REGULAMENTO TÉCNICO MERCOSUL DE DETERMINAÇÃO DE MONÔMERO DE CLORETO DE VINIL RESIDUAL

TENDO EM VISTA: o Art. 13 do Tratado de Assunção, o Art. 10 da Decisão N° 4/91 do Conselho do Mercado Comum e as Recomendações N° 4/92 e N° 36/93 do Subgrupo de Trabalho N° 3 "Normas Técnicas".

CONSIDERANDO

Que tendo sido estabelecido no item 5 do Anexo Disposições Gerais para embalagens e equipamentos plásticos da Resolução N° 56/92 do MERCOSUL:

Que as embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos devem cumprir os requisitos estabelecidos em um Regulamento Técnico específico.

Que, de acordo a este critério, considera-se conveniente dispor de uma regulamentação comum sobre o método de determinação do limite de composição de monômero de cloreto de vinil em embalagens e equipamentos de policloreto de vinil (PVC) e seus copolímeros em contato com alimentos.

**O GRUPO MERCADO COMUM
RESOLVE:**

Art. 1 - Que o conteúdo de monômeros de cloreto de vinil residual em embalagens e equipamentos elaborados com PVC e seus copolímeros destinados ao contato com alimentos que se comercializem entre os Estados Partes do MERCOSUL, será dosado de acordo com o estabelecido no Regulamento Técnico "Determinação de monômero de cloreto de vinil residual" que consta em anexo.

Art. 2 - O estabelecido no Art. 1 não se aplicará obrigatoriamente aos alimentos embalados destinados a serem exportados a terceiros países.

Art. 3 - Os Estados Partes do MERCOSUL colocarão em vigência as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para dar cumprimento à presente Resolução e comunicarão o texto das mesmas ao Grupo Mercado Comum através da Secretaria Administrativa.

XI GMC - Montevideo, 24/IX/1993.

ANEXO

DETERMINAÇÃO DE MONÔMERO DE CLORETO DE VINIL RESIDUAL

1. Alcance:

Este Regulamento Técnico se aplica à determinação de monômero de cloreto de vinil residual em embalagens e equipamentos plásticos elaborados com policloreto de vinil (PVC) e copolímeros que utilizem esse monômero, e que se destinem ao contato com alimentos.

2. Fundamento:

1. O nível do monômero de cloreto de vinil se determina por cromatografia gasosa aplicando-se a técnica "espaço de cabeça" depois da dissolução ou suspensão da amostra em N,N-dimetilacetamida.

3. Instrumental:

1. Cromatógrafo gasoso: equipado com detector de ionização de chama, unidade de integração e provido ou não de um amostrador automático "espaço de cabeça".

O sistema combinado detector-coluna deve ser tal que o sinal obtido com uma solução de cloreto de vinil de 0.02 mg/kg em N,N-dimetilacetamida seja duas vezes superior ao ruído da linha de base.

Quando se usam técnicas manuais de amostragem, a tomada de amostra do "espaço de cabeça" com seringa pode causar um vácuo parcial dentro do frasco.

Por essa razão, para técnicas manuais onde o frasco não está pressurizado antes do recolhimento da amostra, recomenda-se o uso de frascos grandes.

2. Coluna para cromatografia gasosa: que permita a separação dos picos correspondentes ao ar e ao cloreto de vinil. (Por ex.: coluna de níquel de 6 cm de comprimento e 0,32 de diâmetro, cheia com UCON LB 550 a 20% sobre Chromosorb P, malha 60 - 80).
3. Frascos tipo penicilina de vidro de 20 cm³ de capacidade, com tampa de silicone ou de borracha/caucho butílico e vedantes de alumínio.
4. Pinça vedadora.

5. Agitadores magnéticos.
6. Banho termostático com regulador a $600C \pm 10C$.
7. Pipeta aforada de 5 cm³ de capacidade.
8. Seringas para gases de 1 cm³ de capacidade.
9. Seringas de 10 mm³ (ul) e de 25 mm³ (ul).
10. Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

4. Reativos:

1. Cloreto de vinil*, de pureza superior a 99,5% (v/v).

*Advertência: O cloreto de vinil é tóxico, carcinógeno, mutagênico, teratogênico e se apresenta em forma gasosa à temperatura ambiente. Por isso, a preparação das soluções deve ser efetuada sob campânula.

2. N,N-dimetilacetamida (DMA), livre de qualquer impureza cujo tempo de retenção coincida com o do cloreto de vinil.
3. Éter dietílico ou 2-cis-buteno que poderão ser usados como padrões internos.

Estes devem estar isentos de impurezas susceptíveis de ter os mesmos tempos de retenção que o cloreto de vinil nas condições de ensaio.

5. Procedimento:

Advertência: Certificar-se de que durante todo o processo não haja vazamentos de cloreto de vinil nem de DMA nos frascos.

1. Preparação da solução standard concentrada (S1).
1. Pesar com precisão de 0,1 mg um frasco tipo penicilina com tampa e lacre (P1) e colocar DMA em seu interior até deixar 1 cm de espaço de cabeça.
2. Fechar hermeticamente e pesar novamente (P2).
3. Introduzir duas agulhas através da tampa, uma que chegue por baixo do nível do DMA e a outra ao espaço de cabeça.

4. Conectar a primeira agulha a um bужão que contenha cloreto de vinil, abrir a válvula e deixar escapar o gás durante alguns segundos.
5. Fechar a válvula, retirar a primeira agulha e logo a segunda.

Nota: Em caso de usar cloreto de vinil em estado líquido, injetar direta e lentamente em DMA e continuar o procedimento como no caso do cloreto de vinil em estado gasoso.

6. Pesar novamente o frasco (P3).
7. Deixar em repouso por no mínimo duas horas para que alcance o equilíbrio.
8. Guardar na geladeira.
9. Determinar a concentração de cloreto de vinil na solução standard como segue:

$$S1 = \frac{(P3 - P2) * 1000}{P2 - P1}$$

Sendo:

S1 a concentração de cloreto de vinil na solução standard, (S1 = 2 mg/g), em miligramas por grama.

P1 = a massa do frasco vazio, em gramas.

P2 = a massa do frasco com DMA, em gramas.

P3 = a massa do frasco com DMA e com cloreto de vinil, em gramas.

Nota: No caso de usar cloreto de vinil líquido para o cálculo de sua concentração, deve-se realizar uma correção tendo em conta a massa do diluente utilizado.

2. Preparação da solução standard diluída (S2):
 1. Pesar com precisão de 0,1 mg um frasco tipo penicilina com tampa e lacre (D1) e colocar DMA em seu interior até deixar 1 cm de espaço de cabeça.
 2. Fechar hermeticamente e tornar a pesar (D2).
 3. Calcular e acrescentar o volume de S1 necessário para obter uma concentração de cloreto de vinil de aproximadamente 50 µg/g.

4. Pesar novamente o frasco (D3).
5. Determinar a concentração de cloreto de vinil em uma solução diluída da seguinte maneira:

$$S2 = \frac{(D3 - D2) \cdot S1 \cdot 1000}{D2 - D1}$$

Sendo:

S2 = a concentração de cloreto de vinil na solução diluída (S2 = 50 µg/g), em microgramas por grama.

D1 = a massa do frasco vazio, em gramas.

D2 = a massa do frasco com DMA, em gramas.

D3 = a massa do frasco com DMA e cloreto de vinil, em gramas.

6. Utilizar esta diluição para obter a curva de calibração.
3. Preparação da solução de padrão interno com uma concentração de 1 mg/kg de éter dietílico ou 2 cis-buteno em DMA.
4. Preparação dos padrões.
 1. Colocar 5.0 cm³ de DMA ou de solução de padrão interno em 15 frascos tipo penicilina, fechá-los hermeticamente e pesá-los com precisão de 0.1 mg (N1). Expressa-se em gramas.
 2. Acrescentar, através da tampa, usando a seringa de 10mm³ (ul) ou 25mm³ (ul) as quantidades de S2 indicadas na tabela I, e tornar a pesar cada frasco (N2).

TABELA I
PREPARAÇÃO DE PADRÕES

N frasco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Mm ³ de S2 (μ l)	0	1	1	3	3	5	5	7	7	10	10	15	15	20	20
μ g de cloreto de vinil (aprox)		0,05		0,15		0,25		0,35		0,50		0,75		1,20	

5.4.3. Colocar os frascos no banho termostático durante 1 hora.

5.5. Curva de calibração.

5.5.1. Preparar a seguinte tabela:

TABELA II
CURVA DE CALIBRAÇÃO

Frasco	N1	N2	(N2 - N1).S2	Y
			Cloreto de vinil (x)	
Número	g	g	μ g	Mm ou u.a.
1				
a1				
15				

5.5.2. Recomenda-se que a diferença entre as respostas de cada par de padrões seja inferior a 0,02 mg/kg de cloreto de vinil.

5.5.3. Calcula-se a curva a partir dos pontos encontrados aplicando o método de quadrados mínimos, utilizando a seguinte equação:

$$y = b + ax$$

4. Calculam-se as constantes aplicando as seguintes fórmulas:

$$a = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{(y)(x_2) - (x)(xy)}{n x_2 - (x)^2}$$

sendo:

y = as alturas (H) ou áreas dos bicos medidos em cada uma das determinações individuais, em milímetros ou unidades de área (u.a.).

x = as concentrações de cada padrão correspondente a cada um dos valores anteriores de y, em microgramas.

n = o número de determinações levadas a cabo (n = 15).

5. Realiza-se o seguinte cálculo:

$$\frac{s}{y} \leq 0,07$$

sendo:

$$S = \frac{y - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - z_i)^2}{n - 1}$$

$$Y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

y_i = cada uma das respostas medidas (alturas ou áreas dos bicos) nas determinações individuais:

z_i = o valor correspondente à resposta (y_i) obtido da reta de quadrados mínimos;

n = 15.

6. A curva deve ser linear, ou seja, o valor resultante da divisão do desvio standard (S) (das diferenças entre as respostas medidas (y_i) e dos valores correspondentes às respostas calculadas (z_i) a partir da reta obtida por quadrados mínimos), pelo valor médio (y) de todas as respostas medidas, não deve exceder a 0,07.

5. Preparação da amostra.

5.6.1. Pesar com precisão de 0,1 mg, cinco frascos tipo penicilina com tampa e lacres e com barra magnética em seu interior (M1).

5.6.2. Colocar em cada um deles aproximadamente 0,5 g de amostra previamente cortada em pedaços pequenos de área menor que 10 mm x 2 mm.

5.6.3. Pesar novamente os frascos (M2).

4. Acrescentar 5 cm³ de DMA ou de solução de padrão interno em cada um dos frascos.

5. Fechar hermeticamente e, usando um agitador magnético, dissolver completa da amostra.

6. Finalmente, colocar os frascos no banho termostático durante 1 hora.

6. Análise cromatográfica.

5.7.1. As condições de operação recomendadas são as seguintes:

Temperatura do injetor: 120°C

Temperatura do detector: 180°C

Temperatura da coluna: 60°C

Volume: 20 cm³/min

Atenuação: adequar a concentração obtida de cloreto de vinil.

Gás portador: Nitrogênio, grau cromatográfico.

5.7.2. Nas condições de operação indicadas em 5.7.1., injetar 1 mm³ (μl) do "espaço de cabeça" da solução standard concentrada (S1) e passar ao cromatograma para determinar o tempo de retenção correspondente ao cloreto de vinil ou aos padrões internos.

5.7.3. A seguir, injetar 1 cm³ do "espaço de cabeça" de cada um dos frascos (número 1 ao 15) que contêm os padrões preparados para obter a curva de calibração.

5.7.4. Medir em cada cromatograma a altura ou área do bico (y) correspondente ao tempo de retenção do cloreto de vinil (Tabela II).

4. Realizar o mesmo com cada um dos quintuplicados da amostra (y_m) (Tabela III).

7. Controle das soluções-tipo preparadas.

5.8.1. Preparar uma nova solução standard concentrada, uma segunda solução standard (S3) e um padrão que contenha 0,1 mg/kg de cloreto de vinil em

DMA (Frascos 10 e 11).

5.8.2. A média das determinações cromatográficas de cloreto de vinil efetuadas sobre esta última solução não deve diferir em mais de 5% do ponto correspondente sobre a curva de calibração. Se a diferença exceder a 5%, descartam-se todas as soluções preparadas e repete-se o procedimento desde o princípio.

8. Cálculo dos resultados.

5.9.1. Preparar a seguinte tabela com os dados obtidos da amostra.

TABELA III Resultados

Frasco	Pm=M2-M1	ym	xm cloreto de vinil	xm/Pm
Número	G	mm ou u.a.	µg	µg/g
1 ao 5				

5.9.2. Calculam-se os valores de x_{mi} a partir da equação da reta obtida pelo método de quadrados mínimos:

$$\frac{x_{mi} - b}{a}$$

5.9.3. Calcula-se o conteúdo de cloreto de vinil da seguinte forma:

$$\text{Conteúdo de cloreto de vinil } (\mu\text{g/g}) = \frac{x_{mi} / p_{mi}}{5}$$

9. Confirmação do conteúdo de cloreto de vinil.

Quando o conteúdo de cloreto de vinil encontrado nas amostras superar a quantidade máxima permitida, os resultados obtidos devem ser confirmados por um dos três procedimentos seguintes:

5.10.1. Empregando outra coluna com fase estacionária de diferente polaridade.

Este procedimento se repetirá até obter-se um cromatograma que não evidencie superposição do bico de cloreto de vinil e/ou dos bicos correspondentes ao padrão interno com componentes da amostra.

5.10.2. Empregando outros detectores (por ex.: o detector de condutividade microeletrolítico).

5.10.3. Empregando espectroscopia de massa.

Neste caso, se os íons moleculares com massas (m/e) 62 e 64 se encontram na relação 3:1, pode-se considerar confirmada, com alta probabilidade, a presença de cloreto de vinil. Em caso de dúvida, deve-se comprovar o espectro da massa total.

10. Repetibilidade.

A diferença entre os resultados de duas determinações executadas simultaneamente ou em rápida sucessão sobre a mesma amostra, pelo mesmo analista e sob as mesmas condições não deve exceder 0,2 mg de cloreto de vinil por kg de amostra.

11. O conteúdo máximo permitido de cloreto de vinil é de 1 mg/kg de matéria plástica, conforme o estabelecido na Resolução MERCOSUL correspondente à lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.