

AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS QUANTO AO USO DE ADITIVOS.

MARINA P. **MACHADO**¹; LEDA **COLTRO**²; CAROLINE **PISSOLATO**³; MARY ÂNGELA **FAVARO**⁴

Nº 0901013

Uma vez que os aditivos aprimoram as características desejadas de um polímero a ser utilizado como embalagem de alimento, seu uso se faz necessário pelas indústrias de embalagens. Porém como há restrições determinadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), todas as embalagens devem passar por um processo de comprovação de atendimento aos requisitos mediante ensaios feitos por um laboratório habilitado para isso. Assim, esse trabalho visou desenvolver metodologia para avaliar a migração específica de aditivos (no caso Irganox 1076) em embalagens plásticas para contato com alimentos, empregando cromatografia líquida de alta eficiência. Além de comprovar que a embalagem atende os requisitos estabelecidos pela ANVISA.

Abstract

Since the additives enhance the desired characteristics of a polymer to be used as food packaging, their use is needed by packaging industries. But there are restrictions established by the Brazilian Agency of Sanitary Surveillance (ANVISA), so, all packages must be submitted to analyses at a proper laboratory in order to check the compliance with the requirements established. Thus, this work aimed to develop a method for determining the specific migration of additives (in this case Irganox 1076) in plastic packaging intended to be in contact with food, through the analysis by high performance liquid chromatography.

1. Bolsista CNPq: Graduação em Química, IQ/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ marinamachado.mpm@gmail.com

2. Orientador: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP

3. Colaborador: Graduação em Química, IQ/UNICAMP, Campinas-SP

4. Colaborador: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP

Introdução

Plásticos flexíveis são muito utilizados como embalagens de alimentos, visando à conservação e proteção dos mesmos. Cada tipo de alimento necessita de uma embalagem específica que atenda uma série de requisitos para sua melhor conservação, tais como proteção à luz, umidade, oxidação, etc. A fim de melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais plásticos que constituem as embalagens adicionam-se compostos conhecidos como aditivos ao processo de fabricação. Entretanto, os mesmos não devem interferir nas características do alimento, além de não serem tóxicos e nocivos (SARANTÓPOULOS, 2002). Devido ao tamanho reduzido das moléculas dos aditivos, pode ocorrer um processo indesejável de migração desses compostos para o alimento acondicionado na embalagem plástica, podendo resultar em alterações de cor, sabor, textura, etc. Por isso, a fim de proteger os consumidores, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamentou o tipo e a quantidade máxima adicionada dos aditivos no processamento; além de Limite de Migração Específica (LME) para diversos aditivos para embalagens plásticas. O LME do aditivo 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecila (Irganox 1076), utilizado nesse estudo, é igual a 6 mg/kg. (AGÊNCIA..., 2008). Esse estudo tem como objetivo desenvolver metodologia para análise da migração específica do Irganox 1076 de embalagens plásticas para contato com alimentos para os simulantes de alimentos aquoso e ácido.

Material

Isopropanol e ácido acético p.a. (ambos Merck); Água deionizada (Milli-Q); Acetonitrila (grau HPLC – J. T. Baker); 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecila (Irganox 1076) e 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (Tinuvin 326), fornecidos pela Ciba Especialidades Químicas Brasil; filme de PEBD (180 µm espessura) e filme de EVA (170 µm espessura), fornecidos pela Petroquímica Triunfo S/A. Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) – HP 1100, com detector de arranjo de diodos; Moinho de facas, tipo Cróton, Tecnal; Balança analítica, Mettler Toledo, modelo AT 400, com resolução de 0,0001g, Milli-Q Gradiente, Millipore.

Condições Cromatográficas (HPLC)

Foi utilizada uma coluna de fase reversa – C 18, 250 mm x 4 mm, com fluxo de 2,0 mL/min e fase móvel 100% acetonitrila. A temperatura da coluna foi 40°C.

Métodos

1. Quantificação de Irganox 1076 em filmes plásticos comerciais de EVA e PEBD

A quantificação de Irganox 1076 nos filmes de EVA e PEBD baseou-se no método descrito na norma ASTM D1996-97 (ASTM, 2003).

Pesou-se 5 g de cada filme plástico previamente triturado em balão volumétrico de 50mL e adicionou-se 45 mL de isopropanol, o sistema ficou sob refluxo e agitação, por uma hora. Em balões volumétricos de 25 mL foram adicionadas 2,5 mL de solução padrão de 500 mg/kg de Tinuvin 326 e os completou-se os volumes com os extratos de cada frasco de refluxo. Obtiveram-se soluções, com concentração de 50 mg/kg de padrão interno. Alíquotas de 10 µL de cada solução foram injetadas no HPLC, em triplicata.

2. Estudo da migração específica de Irganox 1076

2.1. Validação do método

A validação do método seguiu os critérios estabelecidos pela ANVISA (AGÊNCIA...,2003).

- **Linearidade**

Em balões volumétricos de 25 mL adicionou-se 0,5 mL de Tinuvin 326 (500 mg/kg) e 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 µL de Irganox 1076 (500 mg/kg). Completou-se o volume com o simulante desejado, obtendo-se soluções de 10 mg/kg de Tinuvin 326 e 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20 mg/kg de Irganox 1076, respectivamente. Injetou-se em triplicata.

- **Precisão**

Construíram-se duas curvas com pontos de baixa, média e alta concentração de Irganox 1076 e 10 mg/kg de Tinuvin 326, sendo cada curva obtida por um analista diferente. A precisão foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{DPR} = (\text{DP} / \text{CMD}) \times 100$$

Onde: DPR é o desvio padrão relativo, DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

- **Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Exatidão (E)**

Injetaram-se, em triplicata, 4 pontos da curva de calibração (diferentes concentrações de Irganox 1076 e 10 mg/kg de Tinuvin 326) e com esses dados foram construídas 3 curvas e, então, calculados os valores de LD, LQ e Exatidão.

$$\text{LD} = (\text{DP} \times 3) / \text{IC}$$

$$\text{LQ} = (\text{DP} \times 10) / \text{IC}$$

$$\text{E} = (\text{C}_{\text{média experimental}} / \text{C}_{\text{média teórica}}) \times 100$$

Onde: DP é o desvio padrão do intercepto com a ordenada, IC é a inclinação da curva de calibração e C é a concentração.

2.2. Determinação da migração específica de Irganox 1076 de amostras de filmes de EVA e PEBD para os simulantes aquoso e ácido.

Recortaram-se seis corpos de prova quadrados (5 cm de lado) de cada filme e colocados em contato com os simulantes aquoso e ácido (ácido acético 3%*m/v*) por 10 dias, à 40°C, obedecendo à relação área/volume de 0,6 cm²/mL (AGÊNCIA..., 1999). Após esse tempo, adicionou-se 0,5 mL de solução padrão de Tinuvin 326 (500 mg/kg) a balões volumétricos de 25 mL, e completou-se com os simulantes que ficaram em contato com os filmes, e a concentração final do padrão interno foi 10 mg/kg. Injetou-se em duplicata.

Resultados e Discussão

1. Quantificação de Irganox 1076 em filmes plásticos comerciais de EVA e PEBD

O fabricante informou que a amostra de EVA continha entre 300 e 600 mg/kg de Irganox 1076 e a amostra de PEBD continha entre 100 e 250 mg/kg do mesmo. A partir das áreas do padrão interno, calculou-se a concentração de Irganox 1076 de cada amostra de filme. Foi determinada para a amostra de EVA uma concentração média de Irganox 1076 de 413±16 mg/kg, e para a amostra de PEBD de 111±4 mg/kg. Esses valores são coerentes com os valores informados pelo fabricante e confirmam a formulação dos filmes.

2. Estudo da migração específica de Irganox 1076

2. 1. Validação do método

- Linearidade:

As curvas de calibração para cada simulante devem apresentar grau de grandeza semelhante ao LME do aditivo (6 mg/Kg), e um mínimo de 5 pontos. Isso foi realizado e os resultados encontrados estão apresentados na Figura 1 .

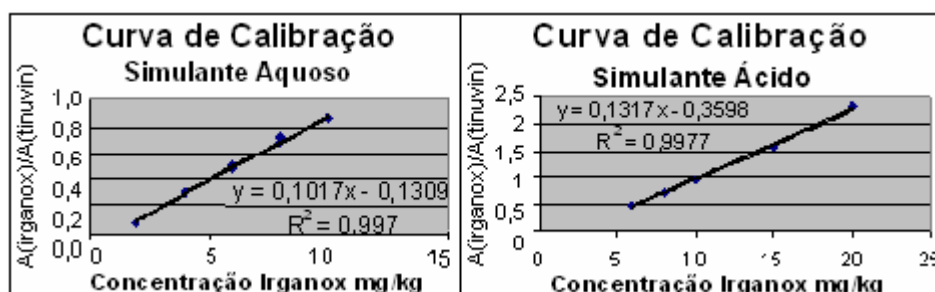


FIGURA 1. Curva de calibração para o Irganox 1076 em simulante aquoso; e em simulante ácido.

Ambas as curvas de calibração foram obtidas com sucesso, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,996 atendendo o requisito da ANVISA (AGÊNCIA..., 2003).

- Precisão inter e intra corridas:

Para o simulante aquoso, a precisão intracorrida encontrou-se na faixa de 1 a 4%, e a intercorrida de 4 a 5%. Para o simulante ácido, a precisão intracorrida variou de 1 a 2%, e a intercorrida de 0,5 a 4%. Todos os valores encontram-se abaixo de 5% e, portanto, atendem o limite estabelecido pela ANVISA (AGÊNCIA..., 2003).

- Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Exatidão

O Limite de Detecção (LD) obtido foi igual a 0,38 mg/kg para o simulante aquoso e 0,92 mg/kg para o simulante ácido. O Limite de Quantificação (LQ) foi 1,28 mg/kg para o simulante aquoso e 3,06 mg/kg para o simulante ácido. A exatidão obtida variou entre 99 e 105% para o simulante aquoso e 97 – 105% para o simulante ácido. Faixa aceitável de acordo com as normas da ANVISA (AGÊNCIA..., 2003).

Os resultados foram satisfatórios para a implantação da metodologia, pois o limite de detecção é menor do que o limite de migração específica estabelecido pela ANVISA, além dos demais parâmetros de validação terem sido atingidos, permitindo determinar possíveis migrações de Irganox 1076 das embalagens plásticas para os alimentos a que se destinam.

2.2. Determinação da migração específica de Irganox 1076 de amostras de filmes de EVA e PEBD para os simulantes aquoso e ácido.

As análises de ambos os filmes comerciais indicaram que a migração específica de Irganox 1076 das embalagens plásticas para os simulantes aquosos (água e ácido 3%), foi inferior a 6 mg/kg (Limite de Migração Específica – LME), concluindo que os filmes plásticos analisados (EVA e PEBD) atendem o requisito estabelecido pela ANVISA.

Conclusão

Os resultados obtidos indicaram que a metodologia utilizada mostrou-se satisfatória para a análise da migração específica de Irganox 1076 para ambos os simulantes, pois todos os parâmetros necessários para a validação do método foram atingidos.

Os limites de detecção e de quantificação do método foram menores que o Limite de Migração Específica do aditivo (6 mg/kg), permitindo avaliar a conformidade das embalagens plásticas segundo os requisitos da ANVISA.

A precisão e exatidão do método permitem concluir que o mesmo apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade.

As amostras de filme de EVA e PEBD analisadas atendem o limite de migração específica do Irganox 1076 para o simulantes aquoso não ácido, $\text{pH} > 5$ e o simulante aquoso ácido, $\text{pH} \leq 5$.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq pela bolsa concedida, à Ciba Especialidades Químicas Brasil e à Petroquímica Triunfo S/A pela doação dos padrões de aditivos e amostras dos filmes plásticos (EVA e PEBD).

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos. Diário Oficial (da República Federal do Brasil), Poder Executivo, Brasília, DF, 20 de maio de 1999. Sec. 1, p. 21-34.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. . Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Poder Executivo, Brasília, DF, 2 de junho de 2003.

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), Poder Executivo, Brasília, DF, 18 de março de 2008. Sec. 1, p. 43-51.

ASTM INTERNATIONAL. D1996-97: Standard test for determination of phenolic antioxidants and erucamide slip additives in low density polyethylene using liquid chromatography. Philadelphia, 2003. 6p

SARANTÓPOULOS, Claire I.G.L. et al. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. Campinas, SP: ITAL/CETEA, 2002. 267 p.