

AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS QUANTO A MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE ANTIOXIDANTE

LEDA C. DUARTE¹; LEDA COLTRO²

Nº 11206

RESUMO

O antioxidante, aditivo que bloqueia as reações em cadeia de oxidação nos polímeros, é comumente utilizado na estabilização de embalagens plásticas, que podem ser empregadas comercialmente para armazenar produtos alimentícios. Visto que a embalagem e o alimento podem interagir, deve-se estudar a possível migração dos aditivos do polímero para o alimento, o que pode ser prejudicial à saúde do ser humano. O objetivo deste estudo foi a implementação e validação do método analítico para a determinação da migração específica do antioxidante fenólico 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de n-octadecila, de nome comercial Irganox 1076®, para o simulante alcoólico (15% v/v de etanol), lácteo (50% v/v de etanol) e gorduroso (95% v/v de etanol) de acordo com os parâmetros do INMETRO, empregando a cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, também avaliou-se a conformidade de amostras comerciais de embalagens plásticas para alimentos quanto ao Limite de Migração Específica (LME) do Irganox 1076®. A metodologia de migração do Irganox 1076® para o simulante alcoólico e gorduroso foi satisfatória visto que todos os parâmetros necessários de acordo com o INMETRO foram obtidos. Entretanto, a validação do simulante lácteo foi parcial, pois alguns parâmetros ficaram pendentes. A migração de Irganox 1076® das amostras comerciais para o simulante alcoólico foi inferior ao limite de detecção do método. A migração para o simulante lácteo não foi possível ser analisada. Para o simulante gorduroso foi possível quantificar as concentrações do aditivo que migraram, sendo de $(1,6 \pm 0,4)$ ppm e $(4,0 \pm 0,4)$ ppm das amostras de filme de PEBD com 350 ppm e 1000 ppm, respectivamente.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. Química, UNICAMP, Campinas-SP, leda.duarte@gmail.com.

² Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

ABSTRACT

Antioxidants are additives used to block the oxidation chain reactions in polymers and they are commonly used for stabilization of plastic packaging, which can be used commercially to store food products. Since the packaging and food can interact, the migration of polymer additives to food should be studied as it can be harmful to human health. The objective of this study was the development and validation of analytical method for the determination of specific migration of the phenolic antioxidant 3 - (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate n-octadecyl, trade name Irganox 1076®, into alcoholic (15% v / v ethanol), dairy (50% v / v ethanol) and fatty (95% v / v ethanol) simulants according to INMETRO's parameters, employing high performance liquid chromatography. This study also aims to assess commercial samples of plastic packaging for food in relation to the Specific Migration Limit (SML) of Irganox 1076®. The methodology for the migration of Irganox 1076® into alcoholic and fatty simulants was satisfactory as all the necessary parameters according to INMETRO were obtained. However, validation of dairy simulant was partial, since some parameters are pending. The migration of Irganox 1076® from commercial samples into alcoholic simulant was below the detection limit and migration into dairy simulant could not be analyzed. On the other hand, the concentration of the additive that migrated into the fatty simulant was quantified as (1.6 ± 0.4) ppm and (4.0 ± 0.4) ppm from the 350 ppm and 1000 ppm LDPE samples, respectively.

INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas são formadas por polímeros orgânicos, sintéticos ou naturais, que podem possuir diversas estruturas, e são amplamente empregadas para o acondicionamento de alimentos. Muito se tem estudado para melhorar as propriedades físicas e químicas das embalagens plásticas, com a finalidade de maximizar a qualidade dos materiais produzidos, como também minimizar o custo de produção e a degradação do polímero. O uso de aditivos foi a maneira encontrada para aperfeiçoar o desempenho das embalagens plásticas (SARANTÓPULOS et al., 2002).

Os aditivos são compostos sintéticos adicionados às embalagens plásticas que melhoram as propriedades do polímero sem que haja alterações consideráveis em sua estrutura química. Foram desenvolvidos diversos tipos de aditivos, tais como: antioxidantes, plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, absorvedores de UV, antiestáticos etc. O antioxidante, como é o caso do Irganox 1076® em estudo,

bloqueia as reações complexas de oxidação da embalagem plástica, evitando a quebra das cadeias poliméricas do material, ou seja, a sua degradação (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008, RABELLO, 2000).

Devido ao baixo peso molecular dos aditivos, deve-se avaliar a interação entre produto e embalagem. No caso do uso de embalagens plásticas para o acondicionamento de alimentos, pode haver migração dos aditivos do polímero para o produto alimentício, tornando-o nocivo à saúde. Para proteger o consumidor no Brasil, o órgão governamental Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é responsável pela normalização das restrições de uso e limites de composição e de migração específica para todos os possíveis aditivos usados em embalagens plásticas empregadas para o acondicionamento de alimentos. Essas restrições e limites constam na Resolução RDC nº. 17, de 17 de março de 2008, sendo que para o Irganox 1076® o LME é de 6 mg/kg (BRASIL, 1999, BRASIL, 2008).

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e materiais

- Água ultra purificada, Milli-Q;
- Acetonitrila (grau HPLC), 99,9%, CAS 75-05-8, Product of USA, J.T. Baker;
- Álcool Etilico Absoluto (grau HPLC), 99,9%, CAS 64-17-5, Product of USA, J.T. Baker;
- Isopropanol (grau HPLC), 99,9%, CAS 67-63-0, Product of USA, J.T. Baker;
- 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecila (Irganox 1076®), 98%, CAS 2082-79-3, Product of Germany, Aldrich;
- 2-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol (Tinuvin 326®), 99%, CAS 3896-11-5, Product of USA, Aldrich;
- Filmes de PEBD com valores nominais de 350 ppm e 1000 ppm de Irganox 1076®, com espessura de 22 µm e 81 µm, respectivamente.

Equipamentos

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC), Agilent, modelo 1100, com detector de arranjo de diodos e detector de fluorescência;
- Balança analítica, Mettler Toledo, modelo AT 400, com resolução de 0,0001 g;
- Milli-Q Gradient, Millipore.

Condições Cromatográficas

- Coluna cromatográfica de fase reversa – C 18, 250 mm x 4 mm; partícula de 5µm;

- Fluxo: 1,0 mL/min;
- Temperatura da coluna: 25° C;
- Volume da injeção: 10 µL;

Simulante alcoólico:

- Fase móvel: 95% etanol e 5% água;
- Detector de arranjo de diodos (DAD): comprimento de onda de 230 nm.

Simulantes lácteo e gorduroso:

- Fase móvel: 94% etanol e 6% água;
- Detector de arranjo de diodos (DAD): comprimento de onda de 205 nm.

Validação do método de migração específica de Irganox 1076®

- Curva de calibração

Foram preparadas soluções mãe de 500 ppm de Irganox 1076® e de padrão interno Tinuvin 326®, a partir de 0,0500 g dos aditivos em balões volumétricos calibrados de 100 mL, completando-se o volume com isopropanol. Em balões volumétricos de 25 mL, foram adicionadas alíquotas de 500 µL da solução mãe de Tinuvin 326® e 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 µL da solução mãe de Irganox 1076®. Completou-se o volume de cada balão com o simulante desejado, obtendo-se soluções de 10 ppm de Tinuvin 326® e 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20 ppm de Irganox 1076®, respectivamente. Injetou-se no HPLC em triplicata. A partir dos cromatogramas, determinou-se a relação da Área do Irganox 1076® e da Área do Tinuvin 326® em função da concentração de Irganox 1076®. Dessa curva obteve-se a regressão linear e o coeficiente de correlação.

- Limite de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)

A partir de 7 replicatas da injeção da solução de 2 ppm de Irganox 1076® no HPLC, calcularam-se os limite de detecção e de quantificação:

$$LD = t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s$$

$$LQ = X_{\text{médio}} + 5 \cdot s$$

Onde t é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança (no caso de 7 alíquotas e grau de confiança de 99%, o valor de t é 3,143) e s é o desvio-padrão amostral das concentrações.

- Precisão e exatidão

Foram construídas duas curvas com concentrações de 4, 6 e 8 ppm de Irganox 1076® e 10 ppm de Tinuvin 326®, cada uma por um analista diferente. A precisão foi calculada pela seguinte equação: $DPR = (DP / CMD) \times 100$. Onde DP é o desvio padrão e CMD é concentração média determinada.

A exatidão foi calculada pela equação: $E = (C_{\text{média experimental}} / C_{\text{média teórica}}) \times 100$

Determinação da migração específica de amostras de filmes de PEBD em contato com simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso

Quatro corpos de prova quadrados (5 cm x 5 cm) foram recortados de cada amostra de filme e colocados em contato com 41 mL de simulante por 10 dias, a 40 °C. Um branco de cada amostra também foi preparado. Após o término desse período, foram adicionadas alíquotas de 500 µL de solução mãe de Tinuvin 326® a balões volumétricos calibrados de 25 mL, e os volumes foram completados com os simulantes que ficaram em contato com os filmes plásticos, de forma que a concentração final do padrão interno é de 10 ppm. Injetou-se no HPLC em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A validação do método da migração do Irganox 1076® para simulante alcoólico foi feita baseando-se na orientação sobre validação de métodos analíticos do INMETRO, considerando os seguintes aspectos: linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão e exatidão (INMETRO, 2011). Para alguns dos parâmetros validados, utilizaram-se os limites máximos especificados pela ANVISA já que o INMETRO não possui esses valores estipulados.

Linearidade

A curva de calibração foi obtida pela relação da área de Irganox 1076® pela área de Tinuvin 326® da injeção de 7 pontos distintos, de 2 ppm a 20 ppm, na qual o LME do Irganox 1076® (6 ppm) encontra-se numa faixa intermediária na curva. As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os gráficos obtidos para os diversos simulantes

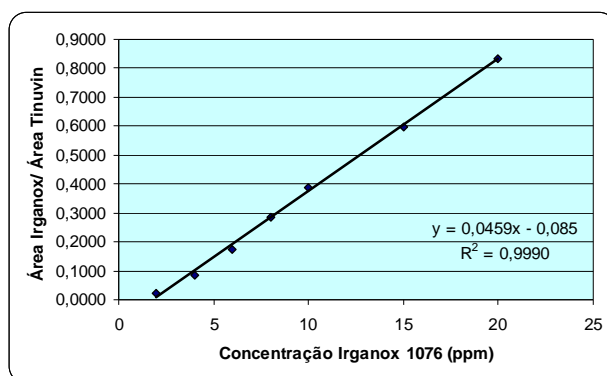


FIGURA 1. Curva de calibração para Irganox 1076® em simulante alcoólico.

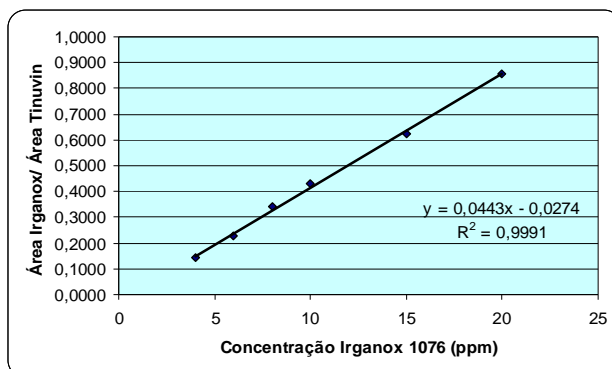


FIGURA 2. Curva de calibração para Irganox 1076® em simulante lácteo.

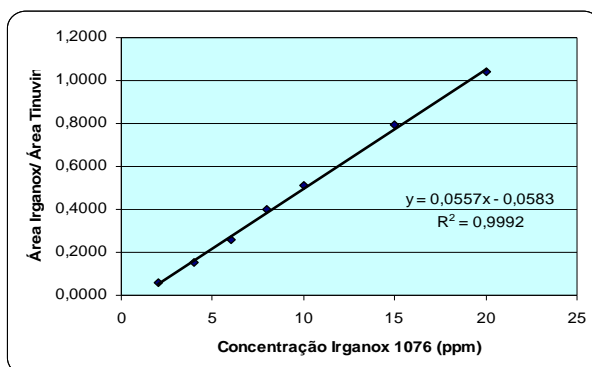


FIGURA 3. Curva de calibração para Irganox 1076® em simulante gorduroso.

De acordo com a ANVISA, o coeficiente de correlação da curva deve ser superior a 0,9900, portanto as curvas de calibração para os simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso possuem linearidade de acordo com o requisitado (AGÊNCIA 2003).

Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de LD e LQ para os simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso, que são adequados por serem inferiores ao LME (6 ppm).

TABELA 1. Limite de detecção e quantificação para os diversos simulantes.

Limite	Alcoólico	Lácteo	Gorduroso
Detecção (ppm)	0,84	0,84	0,11
Quantificação (ppm)	3,19	2,96	0,35

Precisão e exatidão

A precisão e exatidão dos simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso foram calculadas para as concentrações teóricas de 4, 6 e 8 ppm e são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

TABELA 2. Precisão para os simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso.

Concentração teórica (ppm)	Precisão (%)		
	Alcoólico o	Lácteo o	Gorduros o
4	1,7	3,8	5,0
6	3,6	3,3	3,0
8	2,2	4,7	3,2

TABELA 3. Exatidão para os simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso.

Concentração teórica (ppm)	Exatidão (%)		
	Alcoólico o	Lácteo o	Gorduros o
4	101,6	103,0	101,8
6	97,8	96,0	97,6
8	100,8	101,5	100,9

A ANVISA estabelece que os valores de precisão e exatidão aceitáveis devem apresentar variação máxima de 5 % para que o método seja eficiente e passível de validação. Como se observa os resultados obtidos apresentam a precisão e exatidão dentro dos limites aceitáveis.

Determinação da migração específica de amostras de filme de PEBD em contato com simulantes alcoólico, lácteo e gorduroso

Os cromatogramas das injeções do simulante alcoólico que ficou em contato com as amostras apresentaram apenas o pico do padrão interno Tinuvin 326®, portanto a migração do Irganox 1076 para o simulante alcoólico foi inferior ao limite de detecção do método (0,8 ppm). Já a migração do aditivo para o simulante lácteo não foi possível ser analisada devido à instabilidade da linha base dos cromatogramas. Finalmente, a migração do Irganox 1076 para o simulante gorduroso pôde ser determinada e quantificada, sendo que foram inferiores ao LME. Os dados referentes à migração do aditivo para o simulante gorduroso estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4. Concentração de Irganox 1076® que migrou das amostras para o simulante gorduroso.

Concentração	Média*	DP	DPR (%)
350 ppm	1,6	0,4	27,1
1000 ppm	4,0	0,4	11,2

*média de 4 determinações

CONCLUSÃO

A metodologia de migração do Irganox 1076® para os simulantes alcoólico e gorduroso usando o padrão interno Tinuvin 326® foi satisfatória já que todos os parâmetros necessários foram obtidos. Os valores de precisão e exatidão permitiram a conclusão de que os métodos adotados apresentam boa repetibilidade e reprodutibilidade. A migração de Irganox 1076® das amostras de filme de PEBD com 350 ppm e 1000 ppm para o simulante alcoólico foi inferior ao limite de detecção do método e a migração do aditivo para o simulante lácteo não foi possível ser analisada. No simulante gorduroso foi possível quantificar as concentrações de Irganox 1076® que migraram e que foram inferiores ao LME.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida.

Ao CETEA – ITAL, pela oportunidade de estágio.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 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 Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 maio 1999. Seção 1, p. 21-34.

BRASIL. Ministério da Saúde. 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, 02 jun. 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 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 mar. 2008. Seção 1, p. 43-51.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, fev. 2010. 20 p. Revisão nº 03. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2011.

OLIVEIRA, A. M.; QUEIROZ, G. C. (Org). **Embalagens plásticas rígidas**: principais polímeros e avaliação da qualidade. Campinas: CETEA/ITAL, 2008. 372 p.



RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2000. 250 p.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas, SP: ITAL/CETEA, 2002. 267 p.