



MIGRAÇÃO DE FTALATOS DE EMBALAGENS CELULÓSICAS PARA SIMULANTE DE ALIMENTOS SECOS E GORDUROSOS

Layfa Gabriela Silva **Machado**¹; Beatriz Bertane **Santos**², Elisabete Segantini **Saron**³, Marisa **Padula**³, Leda **Coltro**⁴

Nº 18220

RESUMO – *Muitos materiais utilizados em embalagens para diferentes tipos de alimentos têm como função a proteção e a segurança contra fatores externos, sendo eles físicos, químicos ou biológicos, bem como retardar sua degradação e aumentar o tempo de vida de prateleira. Também devem trazer segurança para o consumidor do produto, para que não haja contaminação do alimento com as substâncias presentes nas embalagens. Para que sua segurança seja efetiva há a necessidade de um controle para cada tipo de material utilizado.*

O trabalho teve como objetivo determinar a migração específica dos ftalatos que podem estar presentes em embalagens celulósicas em contato com alimentos, através de simulante de alimentos secos (Tenax[®]), respeitando os limites de migração específica segundo a Resolução RDC N° 88, de 29 de junho de 2016.

Foi desenvolvido método analítico para a extração dos ftalatos do simulante por cromatografia gasosa (CG-MS e CG-FID).

Palavras-chaves: *Embalagens celulósicas, alimentos, ftalato, migração, plastificantes.*

1 - Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Ciência dos Alimentos, ESALQ/USP, Piracicaba-SP; layfa.machado@usp.br

2 - Colaborador: Técnico de laboratório do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas-SP.

3 - Colaborador: Pesquisador do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas-SP.

4 - Orientador: Pesquisador do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas-SP; ledacolto@ital.sp.gov.br



ABSTRACT – *Many materials applied in food packaging have as functions protection against external factors and food safety, being them physical, chemical or biological risks as well as food degradability and shelf life. They also should be safe for the consumer of the product, so that there is no contamination of the food with the substances present in the packaging. For food security there is a control for each type of material used.*

This work had the objective of determining specific migration of phthalates which can be present in cellulosic packaging in contact with food, through the dry food simulant (Tenax®), according to specific migration limits established by RDC N ° 88, of June 29, 2016 .

The method for analytical extraction of the phthalates from the food simulat by chromatography gas (CG-MS and CG-FID) was developed.

Keywords: *Cellulosic packaging, food, phthalate, migration, plasticizers.*

1. INTRODUÇÃO

As embalagens celulósicas são comuns em produtos que terão contato curto e consumo rápido, como alimentos de *fast food*. Normalmente são usadas em conjunto com outros materiais, como os revestidos com polímeros (filmes plásticos), ceras e parafinas, devido sua vulnerabilidade à umidade. Nas embalagens de produtos secos geralmente não há necessidade de que tenham algum revestimento, como nas embalagens de farinhas (SOUSA et al., 2012).

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), as embalagens e os materiais que são utilizados para as mesmas devem atender aos seus respectivos regulamentos, que tem como o objetivo trazer segurança e proteger o alimento contra qualquer fator externo, contaminações ou alterações químicas. Por isso cada empresa fabricante de embalagem deve estar licenciada de acordo com o órgão da vigilância sanitária de sua cidade.

É denominada migração a transferência de componentes do material presente na embalagem para o alimento acondicionado. Isso acontece de acordo com a composição e processo de fabricação do material da embalagem, as composições e concentrações das substâncias presentes no material, afinidade dos componentes do alimento pela substância, o tempo e temperatura de contato (ANVISA, 2017).



Os ftalatos são aditivos utilizados como plastificantes com a finalidade de aumentar a flexibilidade de polímeros como o poli cloreto de vinila (PVC). E podem causar diversos problemas à saúde (GIOVANNINI, 2011).

A Resolução RDC N° 88, de 29 de Junho de 2016, é estabelecida pela ANVISA e tem como fim a regulamentação do uso de materiais, embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos e dá outras providências. De acordo com essa resolução, o material celulósico que utiliza fibras recicladas que entrará em contato com alimentos deve cumprir com os limites máximos para migração específica de 1,5 mg/kg para Ftalato de di-etilhexila (DEHP) e 0,3 mg/kg para Ftalato de di-n-butila (DBP) e Ftalato de di-isobutila (DIBP) (ANVISA, 2016).

Portanto, o objetivo do trabalho foi desenvolver, implantar e validar um método para a determinação da migração de ftalatos, como DIBP, DBP e DEHP em embalagens celulósicas recicladas e também embalagens encontradas em supermercados e no comércio que entrarão em contato direto com o alimento, seguindo a Resolução RDC N° 88/16.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados

Agitador orbital (Ethik); balança analítica (Sartorius) resolução 0,00001g; chapa aquecedora; banho ultrassom; Cromatógrafo CG-MS (Hewlett Packard, HP: 6890, detector MS: 5973) e CG-FID (Agilent Technologies 7890A; autosampler: 7693). E os reagentes Simulante seco Tenax® (Sigma – Aldrich Brasil Ltda.), DIBP, DBP, DEHP, BBP e BHT. Acetona (Synth, 99,5% de pureza); n-heptano (Synth, 99% de pureza); Metanol; Acetona e Hexano (Synth, 98,5% de pureza).

2.2. Métodos

2.2.1. Extração dos ftalatos do simulante

As análises foram divididas em 2 etapas, sendo a primeira de testes com os ftalatos em determinados solventes, tempo de retenção, modo de injeção dos cromatógrafos gasosos, método de análise. A segunda etapa onde foram feitos testes com o Tenax®, incluindo método de extração e quantificação.

Para todas as etapas foram preparadas soluções mães individuais de 1000 mg/kg de DIBP, DBP, DEHP e BBP. Com base nessas soluções, foram feitas outras soluções filhas individuais de



100 mg/kg de cada ftalato. No início foi utilizado como solvente o hexano, mas após alguns testes de pureza foi trocado pelo n-heptano.

Etapa 1:

Foram feitas soluções de concentrações variadas de 0,3 mg/kg à 3,0 mg/kg e injetadas nos cromatogramas CG-FID e CG-MS para determinação de seus tempos de retenção, e do método de injeção e tempo de corrida.

Etapa 2:

A partir de então foram feitos os testes com o simulante seco, Tenax[®]. Inicialmente foi necessária a lavagem do simulante em sistema de Soxhlet. O simulante foi colocado em cartucho de papel, com algodão virgem e lavado com solvente acetona, sob refluxo por 6 horas. Após, o simulante foi mantido em capela por 24 horas, e depois colocado em estufa à 160 °C por 6 horas e mantido em frasco de vidro com tampa vedada até sua utilização.

Para os testes de recuperação com o Tenax[®] era utilizado aproximadamente 1g de simulante contaminado com os ftalatos conforme a concentração desejada, no caso de 0,3 mg/kg, 3 mg/kg, 5 mg/kg e 10 mg/kg a partir de uma solução de 10 mg/kg do mix de ftalatos (DIBP, DBP e DEHP) e adição de 20 mL de solução de 2,5 mg/kg de BBP. Segundo Jakubowska (2014), o simulante foi submetido à agitação manual por 1 minuto, deixado em repouso por 5 minutos, retirado todo o sobrenadante e repetido 2 vezes o processo. A solução de extração era avolumada para 50 mL e então concentrada em rotavapor, em temperatura de 55 °C, de 50 mL para 5 mL e injetados no CG-MS. O processo de agitação foi alterado para agitação em orbital por 2 minutos, mantendo a mesma sequencia seguinte.

Segundo Bustos (2013), a agitação foi alterada para agitação orbital por 1 minuto cada etapa. Os próximos testes foram realizados aumentando o tempo de agitação no orbital para 30 minutos e concentrando o extrato sob fluxo de nitrogênio gasoso e chapa aquecida de 35 mL para 1,5 mL.

Os últimos testes foram realizados segundo Park (2016), por método de extração com ultrassom. Realizado com diferentes solventes, sendo eles acetona, metanol, hexano e n-heptano. Foi pesado aproximadamente 1g de Tenax[®] em tubos de 5 mL, contaminado com uma concentração conhecida de 5 mg/kg de ftalatos (DIBP, DBP e DEHP), adicionando 5 mL de padrão interno BHT (2,5 mg/kg), vedado o tubo e deixado por 20 minutos no ultrassom. Após repouso, foi extraído 1,5 mL do tubo e injetado no GC-MS.



2.2.2. Condições cromatográficas

Condições do CG-MS

Coluna Cromatográfica HP-5MS – 5% Phenyl Methyl Siloxane, Model Number: Agilent 19091S-433; Forno: 1 - 140 °C/7min, 2 – 280 °C/15min; Mode: Split; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 230 °C; solvent delay: 4 min.

Condições do CG-FID

Coluna Cromatográfica DB1 – 30 m x 0,250 mm x 0,25 µm; fluxo de He = 1,2 mL/min; fluxo de H₂ = 30 mL/min; fluxo de O₂ = 60 mL/min; Pressão do Hélio na cabeça da coluna: 28 psi; Temperatura da coluna: 60°C, por 1 min; Razão: 7°C/ min até 100 °C posteriormente, 15 °C/ min até 280 °C; Final: 280°C durante 5 minutos – tempo total: 23,7 min; Detector de ionização de chama (FID): Temperatura de 300 °C; Temperatura do injetor: 270°C; Make up: 30 mL /min; Split: 1/35;

2.2.3. Validação do método

Seletividade

Foram feitos os testes com soluções de concentrações 0,3 mg/kg à 3,0 mg/kg a partir de uma solução de mix dos ftalatos em concentração de 10 mg/kg, em balão de 50 mL e concentrados em rotapavor para 5 mL. As soluções foram injetadas no CG – FID. Assim, definidos os tempos de retenção, áreas aproximadas dos ftalatos e padrão interno, no caso BBP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela 1 representam as áreas obtidas dos ftalatos através das soluções feitas em diferentes concentrações e a Tabela 2 representam os resultados das áreas dos ftalatos na extração do Tenax®. Todas as amostras foram injetadas no CG-MS devido a sua maior sensibilidade para a análise qualitativa. Os métodos utilizados foram o SCAN e o SIM com injeções em modo *Split* e *Splitless*. Após todas as injeções, em ambos os métodos e modos, observou-se que o método SCAN e modo *Split*, foi mais eficaz, pois os picos na maioria das injeções neste modo ficaram mais definidos e com as áreas mais elevadas. Porém os resultados foram muito dispersos, sendo em algumas injeções a recuperação alta e eficaz, e em outras sem recuperação nenhuma, apenas do padrão interno.



Tabela 1. Áreas obtidas no GC-MS a partir de soluções dos ftalatos.

Concentração (mg/kg)	0,3	3,0	5,0	10,0
Injeção Método	Split SCAN	Split SCAN	Split SCAN	Split SCAN
DIBP	-	-	-	2.365.223 ²
	-	-	1.298.181 ³	2.759.521 ³
DBP	0 ¹	565.615 ⁵	-	2.182.848 ²
	-	-	1.270.814 ³	2.729.018 ³
BBP*	0 ¹	449.345 ⁵	555.294 ³	1.111.069 ³
DEHP	0 ¹	280.909 ⁵	-	1.342.456 ²
	-	-	603.885 ³	1.136.270 ³

Concentração (mg/kg)	0,3	2,5	5,0	10,0
Injeção Método	Splitless SCAN	Splitless SIM	Splitless SCAN	Splitless SCAN
DIBP	-	-	-	2.793.765 ²
DBP	-	-	-	2.468.509 ²
BBP*	-	0 ³	-	0 ²
DEHP	-	-	-	1.219.973 ²
				1.129.181 ³

Tabela 2. Áreas obtidas no GC-MS a partir de extração dos ftalatos no Tenax®

Concentração (mg/kg)	0,3	2,5
Injeção Método	Split SCAN	Split SCAN
DIBP	318.748 ⁵	277.407 ⁶
	307.745 ⁸	
BHT*	3.403.655 ⁸	-
DBP	202.515 ⁵	400.797 ⁶
	234.703 ⁸	
BBP*	2.269.065 ³	466.987 ⁶
	2.663.225 ⁵	
DEHP	0 ⁵	0 ⁶

Concentração (mg/kg)	0,3
Injeção Método	Splitless SCAN
DIBP	340.943 ⁵
DBP	279.325 ⁵
	-
BBP*	3.021.993 ⁵
DEHP	0 ⁵
	0 ⁷

* Padrão interno; Datas das injeções: ¹ 02/10; ² 05/10; ³ 06/10; ⁴ 09/10; ⁵ 11/10; ⁶ 20/10; ⁷ 13/11;



Comparando as áreas dos picos cromatográficos da solução de 0,3 mg/kg da Tabela 1 versus a Tabela 2 foi possível notar que as soluções quando injetadas em modo *Splitless* têm uma melhor resposta qualitativa (maior área do pico), pois o volume de amostra que passa pelo injetor é maior. Porém, devido a essa maior quantidade de volume de injeção a longo prazo pode diminuir a vida útil da coluna.

Na extração dos ftalatos do Tenax[®], mesmo que a recuperação dos ftalatos foi baixa ou nula, os resultados das áreas dos padrões internos foram relativamente parecidos e aceitáveis. Isso pode ter sido ocasionado devido a uma grande afinidade dos ftalatos com o simulante, ou uma extração pouco eficaz. As Figuras 1 e 2 mostram a diferença entre o cromatograma de CG-MS e CG-FID e dos picos de BHT, BBP e DEHP, na extração do Tenax[®].

Quando avaliada a extração por método de ultrassom, foram definidos os solventes acetona, metanol, hexano e n-heptano, para testar se ocorria uma maior afinidade entre o solvente e o Tenax[®], onde o método de extração poderia ser mais eficaz. O melhor resultado foi em solvente n-heptano pois mesmo com a recuperação de todos os ftalatos baixas, foi possível sua análise qualitativa. Com os demais solventes não houve resultados considerados pois não houve uma boa definição dos picos dos compostos.

A extração pelo método de ultrassom foi mais eficaz do que a extração inicial onde o simulante Tenax[®] e o solvente eram submetidos à agitação orbital, mesmo para diferentes tempos de agitação. O ultrassom promoveu uma melhor agitação e, conseqüentemente, melhor homogeneização dos compostos. No método com agitador orbital, a solução era mantida em agitação por 1 hora, enquanto que no método com ultrassom foram necessários 15 minutos de contato e menor volume de solvente de extração.

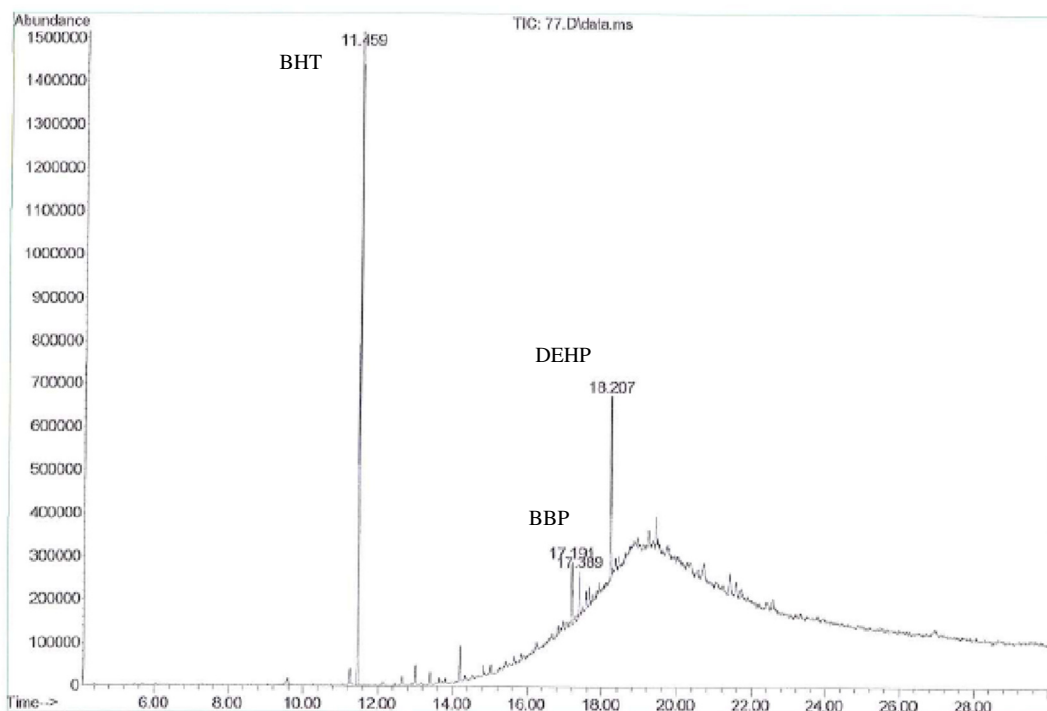


Figura 1. Cromatograma de ftalatos de 1,5 mg/kg extraído do Tenax® obtido no CG-MS.

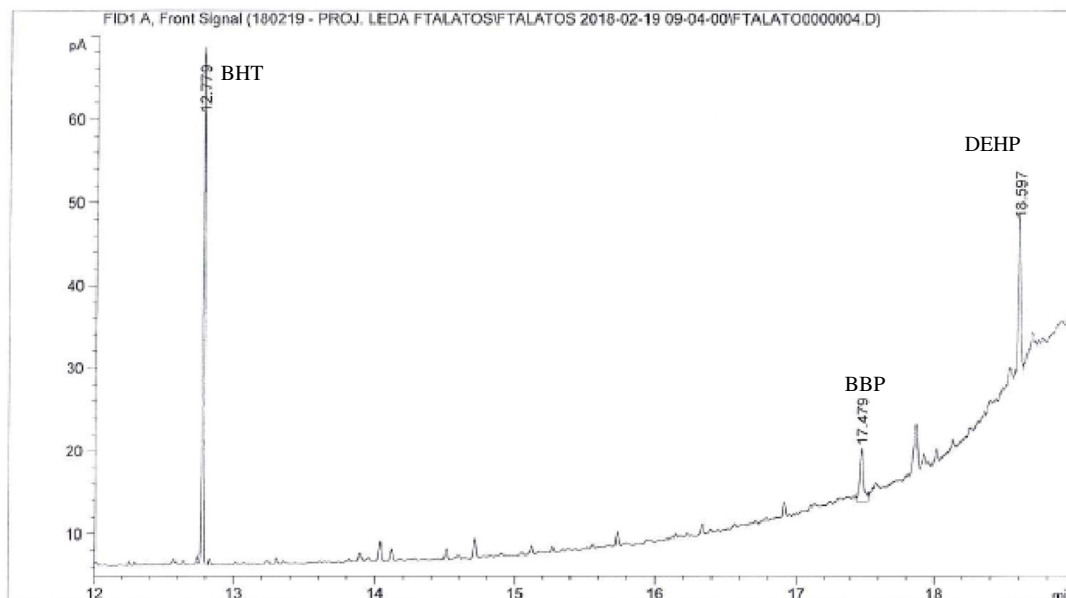


Figura 2. Cromatograma de ftalatos de 1,5 mg/kg extraído do Tenax® obtido no CG-FID.



4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados foi definido o método analítico e as condições cromatográficas que representaram uma melhor análise qualitativa e quantitativa, a partir os analitos de interesse do trabalho.

Com base nos testes realizados e dos resultados obtidos das áreas dos picos de BTH, DIBP, DBP, BBP e DEHP, houve muita dificuldade com relação a recuperação na extração do Tenax®, visto que quando injetadas as soluções dos ftalatos em diferentes concentrações as áreas permaneciam semelhantes e todos os picos dos ftalatos estavam bem definido, já para a extração dos ftalatos do Tenax®, alguns picos desapareceram, ou suas áreas diminuíram. Por isso pode-se concluir que os métodos de extração foram pouco eficazes, devido a problemas em relação a pouca recuperação dos compostos na análise. Isso pode ter sido ocasionado devido a uma grande afinidade dos compostos de ftalatos com o simulante (Tenax®), ou porque não havia afinidade suficiente do solvente utilizado com os ftalatos para que houvesse a extração e recuperação total dos mesmos. Com isso, o melhor método definido foi o de ultrassom, pois mesmo com baixa concentração, os resultados de todos os ftalatos foram qualitativos e significativos.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida, à FAPESP (Processo 2016/24751-3) pelo apoio financeiro e ao CETEA por todo apoio e compreensão durante o projeto.

6. REFERÊNCIAS

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Materiais em contato com alimentos. 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/2810640/Embalagens/67cb4b41-b01c-420d-865f-a95245155ccc>>. Acesso em: 24 jun. 2018.

ANVISA. **Embalagens**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/embalagens>>. Acesso em: 24 jun. 2018.

ANVISA, Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 88, DE 29 DE JUNHO DE 2016**. 2016. Disponível em: <portal.anvisa.gov.br/.../RDC+88_2016.../0b81e38d-0886-4863-90fc-24e90601af11>. Acesso em: 24 jun. 2018.



12º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2018
01 a 03 de agosto de 2018 – Campinas, São Paulo
ISBN 978-85-7029-145-5

BUSTOS J., Ensayos de migración específica en simulante e para alimentos secos (TENAX®) - Sección monómeros y aditivos servicio contaminantes, Jornadas de Referencia - Análisis de Alimentos – CNA, 6 jun. 2013.

GIOVANNINI, F.; GUALTIERI, M.; SALVATI P., **Ftalatos**, Efeitos os ftalatos, Juiz de Fora, 2011. Disponível em: <http://www.ufjf.br/analiseambiental/files/2011/11/NAGEA-2011-QUIM-AMB-JM-FTALATOS-.pdf>.. Acesso em: 24 jun. 2018.

JAKUBOWSKA, N et al. Optimisation of an analytical method and results from the inter-laboratory comparison of the migration of regulated substances from food packaging into the new mandatory. **European Union simulant for dry foodstuffs**. 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/toc/tfac20/current>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

PARK, Y.N., CHOI, M.S., REHMAN, S.U. ET AL. Simultaneous GC-MS determination of seven phthalates in total and migrated portions of paper cups. **Environ Sci Pollut Res** (2016) 23: 10270. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6604-6>

SOUSA, Luci Cleide Farias Soares et al. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p.19-27, jan. 2012. Disponível em: <<http://revistas.ufcg.edu.br/acsa/index.php/ACSA/article/view/249>>. Acesso em: 24 jun. 2018.