



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE PLASTIFICANTES PARA FILMES DE PVC ESTIRÁVEIS PARA CONTATO COM ALIMENTOS

Rafaela Rodrigues^{1a}; Daniele Carolina Brogliatto^{2c}; Fabiana Ramos^{2c}; Leda Coltro^{2b}

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; ²Centro de Tecnologia em Embalagem, Instituto de Tecnologia de Alimentos

Nº 13216

RESUMO—Atualmente há um grande uso de filmes de PVC para acondicionamento de diversos gêneros alimentícios e a crescente demanda desse produto apontou a necessidade de desenvolvimento de novos aditivos alternativos. Diante das restrições sanitárias de muitos dos aditivos, houve a necessidade de regulamentações de uso desses compostos, bem como referências às quantidades limites para a migração destes para os alimentos. Um dos aditivos estudados neste projeto é o óleo de soja epoxidado (OSE), um plastificante com propriedade de estabilização térmica. Os ensaios foram conduzidos com simulante de alimentos aquosos ácidos, sendo ainda avaliadas metodologias de extração do plastificante do simulante utilizado e a quantificação dos plastificantes adicionados a filmes de PVC estiráveis comerciais. A metodologia de determinação de OSE em simulante ácido foi desenvolvida e validada segundo normas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Com o método validado foram testados quatro filmes de PVC comerciais em contato com simulante ácido e, os resultados obtidos nos permite concluir que não há migração de OSE para alimentos aquosos ácidos se mantidos à 40°C.

Palavras-chaves: PVC, migração, alimentos, aquoso ácido, plastificante, validação.

^aBolsista CNPq: Graduação em Química Tecnológica, rafaelarodrigues012@gmail.com.br, ^bOrientador, ^c Colaborador



ABSTRACT-Nowadays there is a large use of PVC films for packaging of various food items and the growing demand of this product promoted the need of developing new alternative additives. Given the sanitary restrictions of many additives it was necessary to impose regulations to use these compounds in materials for food contact as well as specific migration limits for these compounds to the foods. One of the additives studied in this project is the epoxidized soybean oil (ESBO), a plasticizer with thermal stabilization property. Tests were conducted with acid aqueous food simulant besides evaluation of methods for extracting the plasticizer from the food simulant and quantification of plasticizer added to commercial stretch PVC films. The methodology for determining OSE acid food simulant was developed and validated according to norms of the National Agency for Sanitary Vigilance. With the validated method were evaluated four commercial PVC films in contact with simulant acid and the obtained results allow us to conclude that there is no migration of OSE for aqueous food acid if it is kept at 40 ° C.

Key-words: PVC, migration, acid aqueous food, plasticizer, validation.

1 INTRODUÇÃO

O policloreto de vinila (PVC) é um polímero muito utilizado em embalagens devido às suas características. A presença de cloro na estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas e, torna sua molécula polar, fato que permite a mistura com uma gama de aditivos (RODOLFO, A. Jr.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.; 2006).

O PVC pode ser usado em embalagem flexível acondicionando vários tipos de produtos e, principalmente, como embalagem de alimentos.

Devido ao contato desse tipo de embalagem com alimentos e, a possibilidade de migração do aditivo para o produto, há a necessidade de controle sobre o tipo e a quantidade de substâncias que podem ser adicionadas ao PVC para dar-lhe as características específicas sem causar riscos à saúde humana. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA publicou a Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010, baseada na legislação Europeia que trata da migração de aditivos para os alimentos. Esta Resolução apresenta uma lista positiva de aditivos, ou seja, os aditivos que podem ser utilizados na fabricação de embalagens plásticas para contato com alimentos, especificando restrições de uso bem como limites de migração para alguns aditivos (BRASIL, 2010).

O óleo de soja epoxidado é um dos aditivos permitidos para uso em embalagem plástica para alimentos, sendo muito utilizado em embalagens plásticas flexíveis. O óleo de soja epoxidado (OSE) é usado como plastificante em PVC e tem, também, propriedade de estabilização térmica. O



limite de migração específica (LME) do OSE é de 60 mg/Kg e, para embalagens de produtos infantis este limite é reduzido para 30 mg/Kg. (FANKHAUSER-NOTI, A.; GROB, K., 2006).

Assim, este projeto teve por objetivo desenvolver e validar método de análise para a quantificação da migração de OSE para simulantes de alimentos aquosos, bem como realizar ensaios de migração de OSE de filmes de PVC comerciais para o simulante de alimentos aquosos ácidos e verificação do atendimento à legislação vigente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais e Equipamentos

Vidrarias de uso comum limpas e secas; Micropipeta Transferpette® com volumes de 100 a 1000 µL; Micropipeta Transferpette® com volumes de 0,5 a 5 mL; Micropipeta Pipetman® com volumes de 1 a 10 mL; Micropipeta Transferpette® com volumes de 10 a 100 µL; Lã de vidro; Cromatógrafo gasoso, com detector por ionização de chama (CG-FID), modelo 7890A e injetor líquido modelo 7683B, ambos da Agilent Technologies; Balança analítica, Mettler Toledo, modelo AT 201, com resolução de 0,00001 g; Milli-Q Gradient, Millipore; Chapa de aquecimento Fisatom, modelo 752A; Capela de exaustão; Bateria de extração Fisatom.

2.1.2 Condições Cromatográficas

2.1.2.1 Análise dos tipos de plastificantes presentes em filmes de PVC

As condições cromatográficas adotadas foram as seguintes: coluna cromatográfica DB1 – 30 m x 0,250 mm x 0,25 µm; volume da amostra: 0,2 µL; injeção split: 35:1; fluxo: 1,2 mL / min por dez minutos, variando-se 1 mL/min até 2,4 mL/min; temperatura do Injetor: 270 °C; temperatura do forno: inicial de 60 °C por 1 minuto variando-se em seguida, 7°C/ min até 100°C posteriormente, 15 °C/ min até 280 °C permanecendo por 5 minutos; detector de ionização de chama (FID): Temperatura de 300 °C; fluxo de H₂ = 30 mL/min; fluxo de O₂ = 60 mL/min.

2.1.2.2 Migração de OSE em simulante de alimentos aquosos ácidos

As condições cromatográficas adotadas foram as seguintes: coluna cromatográfica DB1 – 30 m x 0,250 mm x 0,25 µm; volume da amostra: 0,5 µL; injeção split: 60:1; fluxo: 1,8 mL/min ; temperatura do Injetor: 280 °C; temperatura do forno: inicial de 175 °C por 1 minuto, variando-se em seguida, 25°C/ min até 250 °C, permanecendo por 4 minutos; detector de ionização de chama (FID): Temperatura de 280 °C; fluxo de H₂ = 30 mL/min; fluxo de O₂ = 60 mL/min.



2.2 MÉTODOS

2.2.1 Análise dos tipos de plastificantes presentes em filmes de PVC

Para a determinação dos tipos de plastificantes presentes nas amostras de filmes de PVC comerciais foram pesados 0,5 g de filme de PVC em um béquer de 400 mL e, adicionaram-se 20 mL de tetrahidrofurano para dissolução do filme. Utilizou-se um pedaço de papel alumínio para cobrir o béquer, a fim de evitar a perda de solvente por volatilização. Após a completa dissolução do filme, adicionaram-se 30 mL de metanol, que tem por objetivo precipitar o PVC. Esta solução ficou em repouso por 15 minutos sendo filtrada em lã de vidro. Transferiu-se o filtrado para um vial e, este foi injetado no cromatógrafo gasoso no método descrito no item 2.1.2.1.

Do filtrado transferiram-se 2mL para um béquer e, aqueceu-se em chapa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio até completa evaporação do solvente. Após o resfriamento do béquer, adicionaram-se 2mL de isooctano para a lavagem do resíduo. Esta nova solução foi transferida para um tubo de ensaio com tampa de rosca alcançando um volume de 2mL. Em seguida, procedeu-se à esterificação do OSE segundo o método rápido descrito na norma ISO 12966-2, empregando solução metanólica de KOH 2 mol/L. A fase orgânica foi transferida para um vial de 2 mL e injetada no CG no método descrito no item 2.1.2.2.

2.2.2 Quantificação de plastificantes

A quantificação de plastificantes presentes em filmes de PVC estirável foi efetuada de acordo com o método analítico descrito na norma ABNT NBR 15403 (ASSOCIAÇÃO..., 2010). Pesaram-se aproximadamente $2,0000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ de amostra, 0,6 g de padrão interno DIBP em um erlenmeyer de 25 mL e, adicionaram-se 50 mL de hexano e algumas pérolas de vidro. Submeteu-se ao refluxo por 5 horas. Após o resfriamento, homogeneizou-se a solução e transferiu-se 2mL para um vial e injetou-se no cromatógrafo à gás no método descrito no item 2.1.2.1.

Para a quantificação de OSE, transferiu-se uma alíquota de 2 mL da solução após o refluxo para um béquer para a evaporação completa do hexano. Lavou-se o béquer com uma alíquota de 2mL de isooctano e procedeu-se à metilação segundo o método ISO 12966-2 descrito no item 2.2.1. O produto esterificado foi injetado no cromatógrafo a gás no método descrito no item 2.1.2.2.



2.2.3 Desenvolvimento e validação do método de determinação da migração de OSE em simulante de alimentos aquosos ácidos.

Para a validação do método de determinação da migração de OSE em simulante de alimentos aquosos ácidos (solução aquosa de ácido acético a 3%, m/v) foram avaliados os parâmetros de seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limites de detecção e de quantificação, precisão, recuperação, exatidão e robustez (INMETRO, 2011).

2.2.4 Migração de OSE de filmes de PVC em simulante de alimentos aquosos ácidos

As amostras de filme de PVC comerciais foram colocadas em contato com o simulante aquoso ácido obedecendo à relação área/volume de 600 cm²/1000 mL. A condição de contato utilizada no ensaio foi 40 °C, por 10 dias, a qual simula a condição de uso para contato prolongado à temperatura de até 40 °C. Preparou-se um branco correspondente submetendo um volume do simulante igual ao utilizado para contato com o corpo de prova às mesmas condições de condicionamento, porém sem o contato com a amostra. A análise do simulante após contato com as amostras foi realizada em um cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama (CG-FID) operando nas condições descritas em 2.1.2.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise dos tipos de plastificantes em filmes de PVC

Foram analisadas 4 amostras de filme de PVC comerciais. A Figura 1 apresenta o cromatograma de uma amostra de PVC comercial contendo ATBC, DEHA (ou DOA) e DEHP (ou DOP). Os tempos de retenção dos plastificantes avaliados são apresentados na Tabela 1.

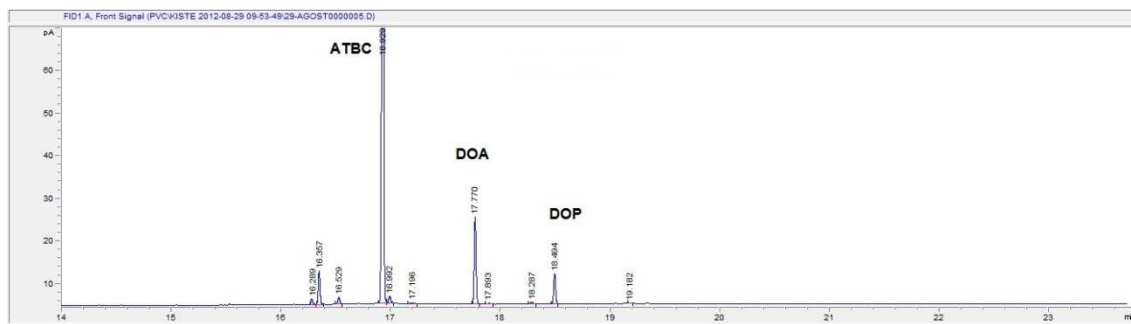


FIGURA 1. Cromatograma da amostra 3.

TABELA 1. Tempos de retenção dos plastificantes avaliados neste estudo.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

Aditivo	Método 1	Método 2
	Tempo de retenção (min)	Tempo de retenção (min)
DIBP	14,6	2,99
ATBC	16,35 - 16,92	4,024 - 4,07 - 4,58
Unimoll AGF	17,022 - 17,056	4.6 - 4.7
DEHA	17,7	5,63
DEHP	18,49	6,942
DEHT	19,7	9,6
OSE	-	5,8

3.2 Quantificação de plastificantes presentes em filmes de PVC estiráveis comerciais

A Tabela 2 apresenta os plastificantes identificados nos filmes de PVC estirável comerciais analisados neste estudo.

TABELA 2 : Porcentagem de plastificantes encontrados nas amostras de filme de PVC.*

Amostra	DEHA (%)	DEHP(%)	Unimoll AGF (%)	OSE (%)
1	10,0 ± 1,7	0,4 ± 1,4	2,2 ± 10,9	14,6 ± 8,1
2	1,4 ± 0,1	-	0,8 ± 3,3	41,5 ± 2,5
3	2,1 ± 0,1	-	5,5 ± 0,8	15,9 ± 0,7
4	-	11,1 ± 1,6	2,2 ± 16,9	10,7 ± 1,0

* resultados referentes a 3 determinações

3.3 Validação da migração específica de OSE em simulante de alimentos aquosos ácidos

3.2.1 Seletividade

A análise dos possíveis interferentes foi feita com a injeção dos padrões de isooctano, isooctanometilado e um padrão de 60 mg L⁻¹ de OSE em simulante ácido. Os tempos de retenção obtidos foram 1,25 min (isooctano) e 5,8 min (OSE). Portanto, pode-se concluir que não há interferente na análise de OSE em simulante aquoso ácido, uma vez que o solvente apresentou tempo de retenção diferente do OSE. A Figura 2 apresenta o cromatograma de uma solução de 60 mg/L de OSE em simulante aquoso ácido.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

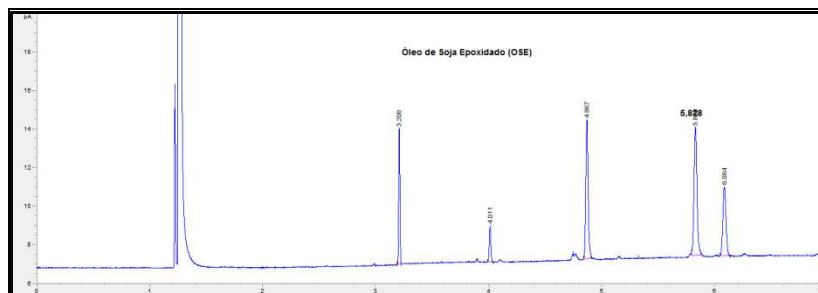


FIGURA2 :Cromatograma de solução padrão de 60 mg/L de OSE em simulante ácido.

3.2.2 Lineraridade

A curva analítica com 7 pontos (de 5 a 90 mg/L) apresentou coeficiente de correlação de 0,990. O limite de migração específica (LME) para o OSE de 60 mg L⁻¹ situando-se na região intermediária da curva permite que seja possível analisar uma eventual migração do OSE para o simulante aquoso ácido na faixa de interesse.

3.2.3 Limite de Detecção e de Quantificação

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração de OSE presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada. O limite de Quantificação (LQ) corresponde a menor concentração do plastificante em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Os limites obtidos a partir de 7 replicatas da solução de 5 mg L⁻¹ foram os seguintes: LD = 0,73 mg/L e LQ = 5,97 mg/L. Os dados obtidos indicam que o LD e LQ obtidos são aceitáveis, uma vez que são inferiores ao LME do OSE.

3.2.4 Precisão

Segundo a ANVISA, para a validação de um método analítico, o maior valor de desvio padrão relativo (DPR) em relação às replicatas não pode ultrapassar 5%. O DPR para as concentrações de 5 a 90 mg/L variou de 0,7 a 4,8%, enquanto a precisão intermediária obtida por dois analistas apresentou DPR de 1,4 a 3,4% para as concentrações de 30, 60 e 90 mg/L..

3.2.5 Recuperação

A recuperação calcula a proximidade do valor observado em relação ao valor esperado para o respectivo ensaio. Segundo a ANVISA, uma recuperação é adequada quando encontra-se na faixa de $\pm 10\%$ do valor esperado (100%). Os resultados obtidos para 30, 60 e 90 mg/L indicam recuperação na faixa de 95 a 105 %, o que mostra que os resultados são aceitáveis.

3.2.6 Exatidão



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2013

13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

A exatidão é avaliada através do erro relativo (ER) expresso em porcentagem. Segundo a ANVISA, os valores aceitáveis de exatidão apresentam uma variação máxima de 5% para que o método seja eficiente e passível de validação. Os resultados obtidos (1,5 a 4,7%) indicam que a exatidão do método está dentro da faixa admissível.

3.2.7 Robustez

A robustez mede a sensibilidade que o método apresenta quando este sofre pequenas variações. Um método é robusto se for insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando este está sendo executado. Foram realizados oito ensaios, distintos, para determinar o efeito da variação de 7 diferentes parâmetros no procedimento analítico. Os resultados obtidos indicaram que os principais efeitos que interferem na sensibilidade do método são o *Split* e o fluxo de gases. Portanto, estes parâmetros precisam ser cuidadosamente ajustados para evitar influência nos resultados.

3.4 Migração de OSE de filmes de PVC em simulante de alimentos aquosos ácidos

As amostras de filme de PVC apresentaram valores de migração específica do OSE para o simulante de alimentos aquosos ácidos inferiores ao limite de quantificação - LQ do método. Portanto, considerando o requisito de migração específica deste plastificante os filmes de PVC analisados poderiam ser utilizados em contato com alimentos aquosos ácidos.

4 CONCLUSÃO

Com a análise dos tipos de plastificantes presentes em filmes comerciais de PVC foi possível identificar quais plastificantes estão sendo utilizados no mercado. Todos os plastificantes identificados são aprovados pela ANVISA para contato com alimentos.

A metodologia de determinação da migração do OSE para simulante de alimentos aquosos ácidos mostrou-se adequada visto que todos os parâmetros estabelecidos pelo INMETRO para validação de método analítico foram atendidos.

Considerando o requisito de migração específica do OSE, as amostras de filme de PVC comerciais analisadas poderiam ser utilizadas em contato com alimentos aquosos ácidos em contato por tempo prolongado a temperaturas de até 40 °C.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

5 AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15403**: filmes estiráveis de policloreto de vinila (PVC) para contato com alimentos – requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2010. 15 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51 de 22 de dezembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 nov. 2010. Seção 1, n. 228, p. 105-109.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 475 de 19 de março de 2002. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. Disponível em :http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/legis/resolucoes/2002/475_02re.htm Acesso em 20/09/2012.

FANKHAUSER-NOTI, A.; GROB, K. Migration of plasticizers from PVC gasket of lids glass jars into oily foods: amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. **Food Science & Technology**. 17:105 -112, 2006.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jul. 2011. 20 p. Revisão nº 04. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2012.

RODOLFO, A. Jr.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2ª edição. São Paulo, ProEditores/Braskem, 2006. 447 p.