



**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE METAIS DE
EMBALAGENS PLÁSTICAS COLORIDAS PARA BEBIDA ÁCIDA POR ICP-MS**

Jéssica Paula de **Aquino**¹; Fábio Ferreira da **Silva**²; Sílvia Tondella Dantas³; Solange **Cadore**⁴;
Elisabete Segantini **Saron**⁵

Nº 15210

RESUMO - *Leis Brasileiras e Europeias estabelecem níveis máximos de migração específica de elementos inorgânicos para embalagens plásticas destinadas ao contato direto com alimentos. Esta migração é determinada em simulantes de alimentos, mas estudos indicam que o comportamento da migração para simulantes pode ser diferente em uma aplicação real com alimentos. O objetivo deste estudo foi desenvolver e validar um método para a determinação de As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Se, Sb, Sn, Hg, Pb e Zn em refrigerante. No desenvolvimento do método foram utilizados: solução de HNO₃ 0,5% e refrigerante Limão Zero diluído em HNO₃ 2% nas proporções 1:10 e 1:25, com adição de padrão para a avaliação da recuperação dos analitos. Nos ensaios de migração foram avaliadas cinco cores de masterbatches em PP e PEAD contendo Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Sb, Se e Zn, após o contato prévio com o refrigerante Limão Zero a 40 °C e 60 °C por dez dias. A quantificação dos elementos foi realizada em ICP-MS Agilent 7700x, com gás de colisão (He) na célula de reação/colisão, usando diferentes isótopos e padrões internos. Não foi observado efeito de matriz pelo perfil das curvas analíticas. O refrigerante diluído a 1:10 em HNO₃ 2% apresentou o melhor desempenho nos ensaios de migração (R² > 0,999; LOQ < 1/2 Valores Máximos Permitidos; valores de recuperação entre 80 - 116%), quando utilizada a curva analítica em HNO₃ 0,5%. Uma amostra avaliada apresentou migração de Cd acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira.*

Palavras-chaves: Migração, polímeros, contaminantes inorgânicos, espectrometria

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Química Tecnológica, IQ / Unicamp, Campinas-SP; jessica.aquino93@hotmail.com.

2 Colaborador: Pesquisador da Agilent Technologies, São Paulo-SP.

3 Colaboradora: Pesquisadora do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas-SP.

4 Colaboradora: Pesquisadora do Instituto de Química - Unicamp, Campinas-SP.

5 Orientadora: Pesquisadora do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas-SP; esaron@ital.sp.gov.br.



ABSTRACT- *Brazilian and European laws establishes maximum levels for specific migration of some inorganic elements for finished plastic packaging intended for direct contact with foods. The migration is usually determined in food simulants, but some studies indicate that the migration behavior from plastics material for simulants can be different on a real food application. The aim of this study was to develop and validate a method for the determination of As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Se, Sb, Sn, Hg, Pb e Zn in a soft drink. For the method development HNO₃ 0.5% and Lemon Zero soft drink diluted with 2% HNO₃ to 1:10 and 1:25 were used, together with standard addition for the recovery analytes evaluation. In the migration tests 5 color masterbatches produced of PEAD and PP, after previous contact with Lemon Zero soft drink at 40°C and 60°C for 10 days were evaluated. The analysis were carried out using an Agilent 7700x ICP-MS with collision gas (He) in the reaction/collision cell, different isotopes and different internal standards. Matrix effect was not observed by the profile of the three analytical curves evaluated. The soft drink diluted to 1:10 with 2% HNO₃ showed the best performance for migration tests when 0.5% HNO₃ was used as analytical curve ($R^2 > 0.999$; LOQ < ½ Maximum Values Allowed; recovery values between 80-116%). Only one sample evaluated showed Cd migration above the maximum values established by the Brazilian law.*

Key-words: Migration, polymers, inorganic contaminants, spectrometry.

1 INTRODUÇÃO

A embalagem é fundamental na preservação dos alimentos, conferindo características de proteção e de desempenho ao produto até o seu consumo. O material de embalagem deve ser cuidadosamente especificado, a fim de assegurar que não seja um veículo de contaminação e que não transfira substâncias de importância toxicológica para os produtos acondicionados. Nos âmbitos nacional e internacional, as legislações da área de saúde regulamentam o uso de materiais para contato com alimentos, restringindo o emprego de substâncias potencialmente tóxicas na sua composição e estabelecem controles analíticos para avaliar o potencial de migração de substâncias das embalagens para simulantes de alimentos.

No Brasil, embalagens, equipamentos e utensílios destinados ao contato direto com alimentos são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde (MS) havendo regulamentos específicos para os diferentes tipos de materiais.



**9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015
10 a 12 de agosto de 2015 – Campinas, São Paulo**

Dentre os parâmetros de controle previstos, algumas matérias-primas devem ter a sua pureza determinada quanto à migração específica de metais (BRASIL, 2008, 2012). Além disso, existem ensaios de controle para os materiais coloridos acabados, para os quais devem ser determinadas as migrações específicas de metais e outros elementos (BRASIL, 2010b). Um dos possíveis contaminantes em embalagens poliméricas são os metais provenientes principalmente de aditivos classificados como pigmentos e corantes, os quais podem migrar para o alimento, sendo assim ingerido pelo consumidor (SARON; FELISBERTI, 2006; ZENEON et al, 2004).

Os ensaios de migração específica de metais são aplicados em simulantes de alimentos, entretanto, estes simulantes podem não ter o mesmo comportamento do alimento no uso real. Caso a embalagem contenha alto teor de contaminantes, o alimento poderá sofrer contaminação superior ao que se determinaria no seu simulante. Estudos demonstraram que é necessário estabelecer a relação do potencial de extração entre os simulantes empregados nos ensaios de migração específica, recomendados pelas legislações internacionais, e os alimentos (BRANDSCH et al., 2004).

Kiyataka et al. (2014) avaliaram a migração de Pb, Cd, Hg e As em 15 embalagens de PEAD para iogurte, quantificando o teor destes elementos migrados no próprio produto e em solução de ácido acético 3% (m/v), empregando espectrometria de emissão atômica com detector óptico para a quantificação dos elementos. O estudo mostrou que não houve migração dos elementos para o iogurte após 45 dias de contato com a embalagem a 4 °C em todas as amostras avaliadas. Os resultados de migração no simulante ácido acético 3% (m/v) mostraram concentrações de Cd e Hg abaixo de 5,5 e 10 mg kg⁻¹, respectivamente, os quais são os limites máximos estabelecidos pela ANVISA para estes elementos. No entanto, três tampas apresentaram migração de Pb para a solução ácida, variando de 30,6 mg kg⁻¹ a 40,2 mg kg⁻¹, os quais estão acima do limite máximo de 10 mg kg⁻¹.

Considerando que os limites de migração específica estabelecidos pelos regulamentos são muito baixos, e os elementos estarão diluídos nos simulantes e/ou alimentos, faz-se necessário o emprego de um método sensível de quantificação, como a espectrometria de massas acoplada ao plasma induzido (ICP-MS). Assim, este estudo teve por objetivo desenvolver e validar um método de migração específica de metais aplicado a uma bebida ácida, representada por um refrigerante, empregando ICP-MS como técnica de detecção.



2 MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento e validação do método utilizou-se uma solução em HNO₃ a 0,5% (v/v) e outras duas de refrigerante tipo Limão zero com diluições de 1:25 e 1:10 com solução de HNO₃ 2% (v/v) (TORMEN, et al 2011). No estudo de recuperação, estas soluções foram adicionadas de três níveis (N1-baixo, N2-médio e N3-alto) de concentrações conhecidas dos elementos de interesse. As concentrações foram baseadas na menor concentração de cada elemento estabelecido nas legislações aplicáveis para migração específica de metais em embalagens plásticas coloridas e para contaminantes em alimentos e água envasada (BRASIL, 1965; 2005; 2010b; 2013).

Os elementos foram determinados em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Agilent Technologies (Tokyo, Japan), modelo 7700x, equipado com autoamostrador integrado (I-AS), detector multielementar sequencial de massas do tipo octopolar, bomba peristáltica de baixa pulsação equipada com sistema de introdução de padrão interno *online*, vista axial. Os parâmetros instrumentais utilizados no ICP-MS estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais otimizados utilizados no ICP-MS.

ICP-MS	Método
Gerador de RF (W)	1550
Vazão de argônio do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão de argônio auxiliar (L min ⁻¹)	0,9
Vazão de argônio do nebulizador (L min ⁻¹)	1,06
Hélio nos modos <i>No Gas / Helium / High Energy Helium</i> (mL min ⁻¹)	0 / 5 / 10
Nebulizador / Câmara de nebulização	Micromist / Quartz, duplo passo
Número de replicatas / Tempo de integração (s)	3 / 0,1
Isótopos monitorados	⁷ Li, ¹¹ B, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁰ Se, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Sn, ¹²³ Sb, ¹³⁷ Ba, ²⁰² Hg e ²⁰⁸ Pb
Padrões internos	⁴⁵ Sc, ⁷² Ge, ⁷⁴ Ge e ¹¹⁵ In

Os parâmetros avaliados para a validação do método foram linearidade das curvas analíticas, limites de detecção e quantificação do método, precisão, exatidão e porcentagem de recuperação (HORWITZ, 1982; INMETRO, 2011; AOAC, 2012).

Para avaliar o método aplicado em amostras reais, cinco cores de masterbatches foram produzidas na forma de placas, aditivadas com estearato de magnésio e 1% de com diferentes colorantes contendo Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Sb, Se e Zn em PEAD e PP. Nos ensaios de migração específica foi utilizada uma área de 1,2 dm² de cada amostra imersa em 120 mL de refrigerante



Limão Zero e condicionadas em estufa a 40 °C e a 60 °C por 10 dias (BRASIL, 2010a; EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2002).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do método de migração específica

A linearidade das curvas analíticas foi avaliada através do coeficiente de correlação (r), sendo que todas as curvas apresentaram correlação superior a 0,99 no intervalo de 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 20,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os elementos Hg, Cd, Pb, Sb e Sn; de 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 40,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para As e Se; de 5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 200,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cr, Cu e Co e de 50,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 800,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Ba, Fe, Li, Mn, Zn e B. Comparou-se as três curvas analíticas, com diferentes concentrações de refrigerante, e não observou-se efeito de matriz pelo perfil das curvas como exemplificado na Figura 1, a qual apresenta o perfil das curvas para o elemento Cd.

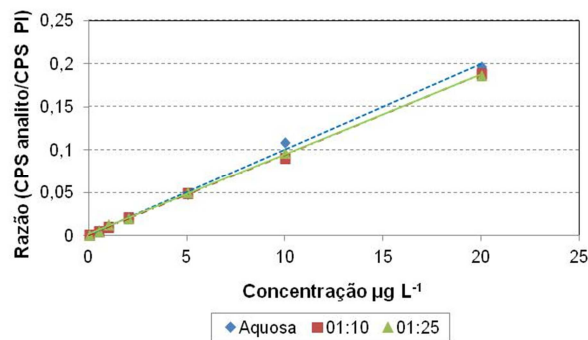


Figura 1. Curvas analíticas das soluções aquosas e refrigerante diluídas nas proporções 1:10 e 1:25, obtidas para o ^{111}Cd .

Dentre as curvas analisadas a curva aquosa foi a que apresentou melhor desempenho. Não foi observado efeito de matriz elegeu-se essa condição para a realização das análises, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Os limites de quantificação e detecção foram bastante baixos para a maioria dos elementos. Praticamente todos os isótopos escolhidos para análise apresentaram coeficiente de variação menor que o coeficiente de variação máximo calculado de acordo com Horwitz (1982), exceção feita ao ^{208}Pb . Com relação a exatidão praticamente todos os isótopos apresentaram erros relativos abaixo de 15%, com exceção do ^{208}Pb . Esses resultados indicam que o método apenas não é preciso e exato para o ^{208}Pb . Os valores obtidos para as recuperações dos analitos foram considerados adequados, entre 80 - 116% (AOAC GUIDELINES, 2012) para as diferentes curvas estudadas, a que apresentou melhor resultado foi a diluição 1:10 na curva aquosa.



Tabela 2. Isótopos analisados, modo reação/colisão, padrão interno, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão e exatidão estudados na curva aquosa.

Isótopos	Padrão Interno	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	CV	CVm	ER
⁷ Li*	⁴⁵ Sc	0,69	2,31	0,81	27,35	13,48
¹¹ B**	⁴⁵ Sc	16,88	56,28	12,12	25,40	5,83
⁵² Cr***	⁴⁵ Sc	0,27	0,91	3,78	39,65	3,70
⁵⁵ Mn***	⁴⁵ Sc	1,71	5,70	2,35	28,00	2,82
⁵⁶ Fe***	⁴⁵ Sc	2,93	9,76	4,29	28,27	8,92
⁵⁹ Co**	⁴⁵ Sc	0,25	0,82	3,43	39,68	4,23
⁶³ Cu**	⁷² Ge	0,96	3,20	13,96	39,95	8,41
⁶⁶ Zn**	⁷² Ge	5,57	18,55	7,83	28,10	5,17
⁷⁵ As**	⁷² Ge	0,60	2,01	12,06	41,90	1,17
⁸⁰ Se***	⁷² Ge	0,44	1,45	10,92	43,36	6,27
¹¹¹ Cd**	¹¹⁵ In	0,07	0,23	7,96	54,52	0,59
¹¹² Sn**	¹¹⁵ In	0,06	0,21	7,76	55,06	8,66
¹²³ Sb***	¹¹⁵ In	0,03	0,10	5,06	57,37	7,75
¹³⁷ Ba**	¹¹⁵ In	2,12	7,08	2,83	27,88	0,05
²⁰² Hg**	¹¹⁵ In	0,08	0,28	12,90	57,09	14,58
²⁰⁸ Pb**	¹¹⁵ In	0,12	0,41	80,31	70,69	79,34

*NG: No Gas, sem a introdução de gás hélio no sistema de reação/colisão octapolar;

**He: Sistema de reação/colisão octapolar utilizando gás hélio;

***HEHe: Sistema de reação/colisão octapolar sob alta energia utilizando gás hélio;

CV: Coeficiente de variação; CVm: Coeficiente de variação máximo aceitável (HORWITZ, 1982).

3.2 Migração específica

Realizou-se as análises de migração com a curva aquosa e a amostra com diluição 1:10 em HNO₃ 2%. Observou-se a migração apenas para o ¹¹¹Cd nas amostras de PEAD e PP na cor laranja, nas duas condições de contato a 40 °C e 60 °C por 10 dias. O limite máximo de migração para Cd estabelecido para embalagens plásticas coloridas, corresponde a 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (BRASIL, 2010b). Na Tabela 3 encontram-se os valores de migração determinados nas amostras estudadas, para esses valores considerou-se apenas a diluição 1:10 da amostra.

A migração depende de vários parâmetros como: a composição da embalagem, a concentração do migrante na amostra, o tempo e a temperatura de contato desta com o alimento, dentre outros. De acordo com a Tabela 3, os níveis de migração mais altos ocorreram a 60 °C para as duas amostras analisadas, por esta representar a condição mais crítica de contato. O PEAD



9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015
10 a 12 de agosto de 2015 – Campinas, São Paulo

apresentou maior migração nas duas temperaturas avaliadas em relação ao PP. Isso pode ser explicado, pois o PEAD possui estrutura menos cristalina que o PP, facilitando a ocorrência da migração (POÇAS, 2007; TEHRANY et al, 2004).

Tabela 3. Migração específica de Cd para as amostras de PEAD e PP cor laranja analisadas, em $\mu\text{g kg}^{-1(1)}$.

Condição de Contato	PEAD			PP		
	Média	Desvio padrão	Intervalo de Variação	Média	Desvio padrão	Intervalo de Variação
40 °C/10 dias	66,36	7,60	56,07 – 74,30	27,99	3,55	24,64 – 31,78
60 °C/10 dias	128,36	13,86	113,22 – 146,64	52,74	3,55	49,79 – 57,87

(1) Resultado médio de quatro determinações

4 CONCLUSÃO

O método desenvolvido apresentou figuras de mérito satisfatórias e foi validado para a determinação de 14 dos 16 elementos estudados no refrigerante, mostrando ser apropriado para determinar os valores máximos permitidos pela legislação. A migração específica das amostras analisadas mostrou migração apenas para Cd no refrigerante em concentrações acima do limite máximo aceitável pela legislação Brasileira, considerando os oito elementos aditivados.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida, ao Instituto de Química da Unicamp e à Agilent Technologies Brasil Ltda.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC GUIDELINES for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals (Appendix K). [s.l.]: AOAC, 2012. 32 p. Disponível em: http://www.aoac.org/iMIS15_Prod/AOAC/SD/SGR/AOAC_Member/SDCF/SDGRCF/SDSGM.aspx?hkey=086fdb44-32e2-43f0-8272-7d41a6603e87. Acesso em: 11 mai. 2015.

BRANDSCH, R.; FRANZ, R.; MERCEA, P.; PIRINGER, O. **Modelling migration from food contact plastics – state of the art and future perspectives for application to foodstuffs**. Food Microsure, Project Deliverable 6, Freising, Germany, 2004, 22p. Disponível em: <http://www.foodmicrosure.com/html/Deliverable6%20plus.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 274, de 22 de novembro de 2005. Regulamento Técnico para águas envasadas e gelo. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1, n. 184, p. 376-377.



9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015
10 a 12 de agosto de 2015 – Campinas, São Paulo

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**, Brasília, DF, de 18 de março de 2008. Seção 1, n. 42, p. 42-51.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro 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, 22 dez. 2010a. Seção 1, n. 244, p. 75-79.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010b. Seção 1, n. 244, p. 79-80.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 21 nov. 2012. Seção 1, p. 66- 77.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 agosto, 2013. n.168, Seção 1, p.33-35.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 1186-3: materials and articles in contact with foodstuffs - plastics. Part 3: EN 1186-3: test methods for overall migration into aqueous food simulants by total immersion, 2002, p.17.

HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 67A-76A, 1982.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jul. 2011. 20 p. Revisão nº 04.

KIYATAKA, P. H. M. DANTAS, S. T., PALLONE, J. A. L. Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 31, n. 1, p. 156-163, 2014.

POÇAS, M.F. HOGG, T. . Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review **Trends in Food Science & Technology**, 2007, 18, 219-230.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124-128, 2006.

TEHRANY, E. A.; DESOBRY, S. Partition coefficients in food/packaging systems: a review. **Food Additives and Contaminants**, 2004, 21(12), 1186–1202

TORMEN, L. TORRES, D. P. et al. Rapid assessment of metal contamination in commercial fruit juices by inductively coupled mass spectrometry after a simple dilution. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 95-102, 2011.

ZENEON, O.; MURATA, L. T. F.; PACUET, N. et al. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 2004.