

AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS DE EMBALAGENS PLÁSTICAS DE ALIMENTOS PARA SOLUÇÕES SIMULANTES PELO MÉTODO RADIOMÉTRICO

Eufemia Paez Soares^{1,2}, Mitiko Saiki¹, Hélio Wiebeck³

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
mitiko@ipen.br

² Escola SENAI “Fundação Zerrenner”
Rua Serra de Paracaina, 132
01522-020 São Paulo, SP
vlcastro@dialdata.com.br

³ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Caixa Postal 61548
05424-970 Cidade Universitária, São Paulo, SP
hwiebeck@usp.br

RESUMO

No presente estudo foi estabelecido um método radiométrico para determinação da migração de elementos de embalagens plásticas de alimentos para solução simulante de ácido acético. Este método radiométrico consistiu na irradiação da amostra de plástico com nêutrons do reator IEA-R1 por um período de 16 horas e sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, seguida de sua exposição à migração e medida da radioatividade do elemento que sofreu a migração. As condições para o ensaio de migração foram de 10 dias a 40°C, utilizando solução simulante de ácido acético a 3%, conforme procedimento definido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA. A migração foi estudada para amostras de embalagens de refrigerantes e sucos. Os resultados obtidos indicaram a migração dos elementos Co, Cr e Sb para a solução. A vantagem desta metodologia está na não necessidade da análise do branco analítico, bem como do uso de simulantes de alta pureza e além disso, é possível avaliar a migração no próprio conteúdo de alimento ou outro produto, no lugar da solução simulante. Os limites de detecção de elementos obtidos indicaram a alta sensibilidade do método radiométrico.

1. INTRODUÇÃO

Dentro do contexto de segurança alimentar, as determinações de elementos tóxicos em alimentos tem sido de grande interesse para as autoridades preocupadas com a saúde e o bem estar das populações. Como a presença de elementos tóxicos nos alimentos pode ser originada da sua embalagem, a avaliação da migração de substâncias tóxicas de embalagens para o seu conteúdo torna-se um foco de estudo.

Entre os diversos materiais utilizados na fabricação de embalagens para alimentos, os plásticos vêm se destacando cada vez mais. Muitos desses plásticos podem conter constituintes inorgânicos provenientes dos resíduos catalíticos de sua fabricação, de tintas de impressão ou ainda de aditivos, os quais podem migrar para o conteúdo de embalagens [1].

Desta forma, órgãos reguladores dos Estados Unidos, da Comunidade Européia, do Brasil, entre outros, têm procurado estabelecer valores limites de migrantes e metodologias de análise para avaliar a migração de elementos e substâncias das embalagens plásticas para os alimentos.

Nos métodos convencionais de análise, o corpo de prova é imerso em uma solução simulante de alimento, seguida, muitas vezes, de uma pré-concentração desta solução simulante antes das medidas, com a finalidade de aumentar a sensibilidade do método analítico, como por exemplo, nos procedimentos recomendados pela Agência de Vigilância Sanitária – ANVISA [2]. As medidas dos contaminantes elementares que passam para os simulantes são, em geral, realizadas por espectrometria de absorção atômica, espectrometria de plasma acoplado indutivamente ou métodos colorimétricos. Estes métodos, além de morosos, apresentam grande risco de contaminação e requerem a análise do branco dos reagentes utilizados como simulantes.

No presente trabalho a metodologia radiométrica foi aplicada à determinação de elementos que migraram das embalagens plásticas para o seu conteúdo. No caso, amostras de embalagens irradiadas com nêutrons de um reator nuclear, são submetidas ao teste de migração para posterior medida direta da radioatividade gama na solução simulante.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Limpeza e Preparação das Amostras

As embalagens plásticas estudadas foram de refrigerantes e sucos. Estas embalagens foram primeiramente lavadas com detergente doméstico e água. Em seguida, estas amostras foram cortadas em dimensões de aproximadamente 15 cm x 10 cm, lavadas com água deionizada e, após secagem foram limpas com hexano, utilizando-se, para isto, chumaços de algodão.

2.2. Preparação de Padrões Sintéticos de Elementos

A partir de soluções padrão estoque de As, Cd, Co, Cr e Sb, adquiridas da Spex Certiprep, foram preparadas soluções padrão diluídas de As e mista contendo Cd, Co, Cr e Sb. A partir destas soluções padrão, foram preparados padrões sintéticos de As, Cd, Cr, Co e Sb pipetando-se 50 µL de cada solução padrão sobre tiras de papel de filtro que após a sua secagem à temperatura ambiente foram dobradas na mesma geometria da dos corpos de prova da amostra e colocadas em invólucros de polietileno.

2.3 Procedimento Radiométrico para Avaliação da Migração dos Elementos para Soluções Simulantes

Para avaliar a migração foram selecionadas superfícies regulares e sem riscos de amostras de embalagens plásticas. A área de cada corpo de prova de plástico submetido ao teste de migração foi de 1,5 cm x 4,5 cm. Utilizaram-se três corpos de prova de cada amostra, em cada determinação, sendo que a área total a ser exposta à migração foi de 40,5 cm². Estes corpos de prova foram colocados, em invólucros de polietileno. Os padrões e as amostras envoltos em alumínio foram colocados em um dispositivo para irradiação no reator nuclear IEA-R1 por 16 horas e sob fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após a irradiação, as amostras foram retiradas do invólucro de polietileno e imersas em 30 mL de solução simulante colocados em um frasco de vidro com tampa. O tempo de migração utilizado foi de 10 dias a uma temperatura de 40 °C, em estufa com controle digital. A massa da solução simulante foi obtida por meio da pesagem na balança modelo BG2000 da Gehaka. A escolha da solução simulante foi baseada na recomendação da ANVISA [2], isto é, de acordo com o tipo de alimento contido na embalagem. Para embalagens de refrigerante e sucos utilizou-se como simulante solução de ácido acético 3 % (m/v), uma vez que estes alimentos apresentam pH ácido.

Decorrido o tempo de exposição, os corpos de prova foram retirados da solução simulante e descartados. A solução simulante foi transferida para um frasco de polipropileno com tampa e, neutralizada com solução de NaOH 1M para evitar a medida de uma solução ácida no detector.

As tiras de papel de filtro dos padrões irradiados foram transferidas para um béquer de capacidade 100 mL e dissolvidas com algumas gotas de HNO₃ e água. Foram adicionados 100 µL de uma solução de carregador contendo 200 µg mL⁻¹ de cada um dos elementos As, Cd, Cr, Co e Sb. Este carregador foi utilizado para evitar a adsorção dos elementos químicos dos padrões nas superfícies das paredes dos béqueres durante a dissolução. As soluções resultantes das dissoluções das tiras de papel foram transferidas para frascos de polipropileno, e os seus volumes foram completados para 30 mL. Desta maneira obteve-se os padrões na mesma geometria das amostras de soluções simulantes.

As medições foram realizadas no sistema Canberra, o qual utiliza detector de Ge hiperpuro (modelo GX2020) acoplado a um Processador integrado de sinais modelo 1510 e a placa S100, ambos da marca Canberra. A resolução do sistema (FWHM) utilizado foi de 0,80 keV para pico de 121,97 keV de ⁵⁷Co e 1,80 keV para pico de 1331,57 keV da fonte de ⁶⁰Co. O sistema foi diariamente testado quanto ao seu funcionamento por meio da medida de uma fonte de ⁵⁷Co + ⁶⁰Co. Os tempos de contagens da amostra e do padrão foram de 50000 e 15000, respectivamente.

Para a aquisição dos espectros utilizou-se o programa S100 da Canberra e para processamento dos dados de contagens o programa VERSAO2, uma nova versão do programa VISPECT2 [3]. O programa VERSAO2 nos fornece as energias dos raios gama e as taxas de contagens com seus desvios padrões relativos. A identificação do radioisótopo foi feita pela energia dos raios gama e meia vida [4].

A massa do elemento que migrou do plástico para a solução por massa de solução simulante foi calculada pelo método comparativo [5] e aplicando-se a seguinte relação:

$$m_i = \{ m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693(t_{da} - t_{dp}) / t_{1/2}} \} / \{ A_p \cdot A \cdot M_s \} \quad (1)$$

onde m_i é a massa do elemento que migrou pela área do corpo de prova e por massa da solução simulante, m_p = massa do elemento no padrão; A_a e A_p são, respectivamente, as taxas de contagens da amostra e do padrão; A = área do corpo de prova exposto a migração em dm²; t_{da} e t_{dp} são, respectivamente, os tempos de decaimento da amostra e do padrão e M_s = massa da solução simulante.

2.4. Determinação de Limite de Detecção

A determinação do limite de detecção (LD) da migração foi realizada de acordo como o critério de CURRIE [6] para se ter uma idéia da sensibilidade do método radiométrico proposto para a avaliação da migração.

Por esse critério, primeiramente foi necessário calcular o valor do branco analítico ou da radiação de fundo, “background“ (BG), o qual foi obtido diretamente de dados de saída emitidos pelo programa VERSAO2, para o fotopico do elemento de interesse. Quando o fotopico não foi detectado pelo programa, repetiu-se a medição da amostra, sobrepondo a esta o padrão de elemento de interesse de baixa atividade. Dessa forma, o pico foi identificado e calculou-se o BG. Com o valor de BG, utilizando-se a relação 2 [6], calculou-se o valor de LD.

$$LD = 2,71 + 4,65\sqrt{BG} \quad (2)$$

Tendo o valor de LD e o tempo vivo de medição (LT), calculou-se a taxa de contagens (TC) correspondente à massa mínima detectável, em contagens por segundo, por meio da relação 3:

$$TC = \frac{LD}{LT} \quad (3)$$

Dispondo do valor de TC, utilizando-se a relação 1, foi calculada a massa mínima detectável.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados da Migração de Elementos e de Limites de Detecção

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos da migração dos elementos para oito embalagens plásticas de refrigerante e duas de suco. Os resultados de migração desta Tabela são expressos em massa do elemento que migrou por massa da solução simulante e por área da embalagem exposta a migração, isto é em $\mu\text{g dm}^{-2} \text{kg}^{-1}$. Para o cálculo da migração do elemento Co foi levado em consideração a contribuição devida à atividade de ^{60}Co da radiação de fundo (background).

Todas as oito amostras de embalagens de refrigerantes analisadas neste trabalho, com o simulante ácido acético, apresentaram migração de Co e Sb e cinco apresentaram migração de Cr. As duas amostras de suco apresentaram, em geral, os menores valores de migração para todos os elementos, havendo migração de Co para a solução simulante nas duas amostras, Sb em uma e não houve migração de Cr.

A partir dos resultados obtidos pode se calcular a massa total do elemento que migra para a amostra, ou seja, massa de elemento por massa de amostra e, os valores obtidos para os elementos Cr e Sb estão abaixo do Limite Máximo de Tolerância (LMT) estabelecido na legislação [7]. Estes valores são $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cr e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para Sb.

**Tabela 1. Migração de elementos das embalagens em $\mu\text{g dm}^{-2} \text{kg}^{-1}$.
Condições experimentais: Solução simulante = ácido acético 3%, Tempo de exposição = 10 dias, Temperatura = 40 °C.**

Amostras	Elemento		
	Co	Cr	Sb
R1 ^a	0,088 ± 0,009 ^c	0,54 ± 0,04	1,58 ± 0,05
R2	0,61 ± 0,03	0,33 ± 0,04	0,16 ± 0,01
R3	0,21 ± 0,01	4,30 ± 0,08	0,92 ± 0,09
R4	0,22 ± 0,01	0,60 ± 0,05	1,19 ± 0,06
R5	0,12 ± 0,01	<0,3	1,18 ± 0,09
R6	0,36 ± 0,02	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1
R7	0,29 ± 0,02	<0,7	0,67 ± 0,04
R8	0,123 ± 0,007	<0,7	1,27 ± 0,07
S1 ^b	0,101 ± 0,008	<0,7	<0,3
S2	0,102 ± 0,008	<0,7	0,54 ± 0,04

- a. R1 a R8 amostras de embalagens de refrigerantes;
b. S1 e S2 amostras de embalagens de sucos;
c. A incerteza foi calculada usando os erros de medidas das taxas de contagens do padrão e da amostra.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de limites de detecção dos elementos Cd, Co, Cr e Sb na migração para as embalagens. Estes variaram de 0,02 a 29,5 $\mu\text{g dm}^{-2} \text{kg}^{-1}$, indicando a alta sensibilidade do método.

**Tabela 2. Valores limites de detecção da migração em $\mu\text{g dm}^{-2} \text{kg}^{-1}$.
Condições experimentais: Solução simulante = ácido acético 3%, Tempo de exposição = 10 dias, Temperatura = 40 °C.**

Amostras	Limites de detecção da migração em $\mu\text{g dm}^{-2} \text{kg}^{-1}$			
	Cd	Co	Cr	Sb
R1 ^a	6,7	0,03	0,2	0,05
R2	6,7	0,03	0,2	0,06
R3	10,2	0,03	0,2	0,07
R4	17,0	0,03	0,2	0,1
R5	22,2	0,05	0,3	0,2
R6	29,5	0,05	0,3	0,2
R7	ND ^c	0,02	0,2	0,06
R8	ND	0,04	0,7	0,9
S1 ^b	ND	0,08	0,7	0,3
S2	24,0	0,07	0,7	0,2

- a. R1 a R8 amostras de embalagens de refrigerantes;
b. S1 e S2 amostras de embalagens de sucos;
c. ND: Não determinado.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na migração, indicaram que os elementos Co, Cr e Sb migraram para a solução simulante de ácido acético 3%. Os limites de detecção obtidos na avaliação da migração indicaram a alta sensibilidade do método radiométrico. A vantagem desta metodologia está na ausência do branco analítico e do uso de simulantes de alta pureza e na possibilidade de avaliar a migração no próprio conteúdo de alimento ou outro produto, no lugar da solução simulante. Além disso, como o plástico a ser submetido ao teste de migração é irradiado previamente, não há o problema de contaminação, tornando o método bastante atrativo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, Escola SENAI Mario Amato e “Fundação Zerrenner”.

REFERÊNCIAS

1. D. Thompson, S. J. Parry and R. Benzinger, “A novel method for the determination of migration of contaminants from food contact materials.”, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, v.213, pp.349-359 (1996).
2. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999, Diário Oficial da União publicada em 20/05/1999, Brasil (1999).
3. D. Piccot, Comunicação pessoal (1989).
4. IAEA, International Atomic Energy agency. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. IAEA-TECDOC-564, Vienna, Austria (1990).
5. D. De Soete, R. Gilbels, J. Hoste, *Neutron activation analysis*. Wiley- Interscience, New York: United State (1972).
6. L.A.Currie, “Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry”. *Anal Chem*, v.40, n.3, pp.586-593 (1968).
7. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, Diário Oficial da União publicada em 09/04/1965, Brasil (1965).